NEUE FOLGE · BAND 142 · HEFT 10—12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY

H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Ausgegeben am 10. September 1935

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers und Th. Breyhan: Weitere Beobachtungen über Alkylierung und Acylierung von Pyrazolen 259

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen chemisch-pharmazeutischen Forschungsinstitut in Moskau

A. J. Jakubowitsch und E. Worobjowa: Über einige Derivate des Phenanthrenchinons 281

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Unger. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn)

V. Bruckner und A. Krámli: Über die Verwendung der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenol-äther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propenolen. Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen. II. Mitteilung: Isoeugenolderivate 287

Mitteilung aus dem anorgan. und elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

A. Benrath, P. Hartung und M. Wilden: Über die Anwendung der Auftau-Schmelzmethode auf anorganische binäre Systeme. Mit 20 Figuren 298

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Karl Lauer und Masao Horio: Zur Kenntnis der Kondensation von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd. Mit 22 Figuren . . 305

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

G. Rohde: Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons. Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen 325

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, IV. Acyl-methyl-isopropyl-phenole 342

Berichtigungen 346

Einwandfreie Ergebnisse . . . .

Wenn chemische Versuche unerwartete Ergebnisse zeitigen, so müssen Sie die Gewißheit haben, daß kein Versagen der Hilfsmittel Ursache für diese Resultate war. Wenn Sie S. & S.-Filtrier-Papiere verwenden, bedienen Sie sich des besten Materials und haben die Sicherheit, die Sie brauchen.

FILTRIER-PAPIERE

• vorbildlich seit über 50 Jahren •

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 143, Heft 10—12 10. September 1935

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Weitere Beobachtungen über Alkylierung und Acylierung von Pyrazolen

Von K. v. Auwers und Th. Breyhan

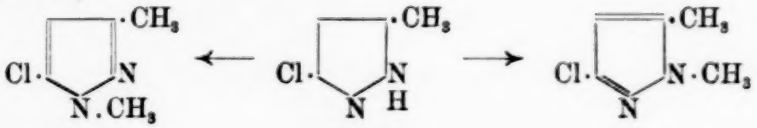
(Eingegangen am 29. Juni 1935)

In verschiedenen Veröffentlichungen aus letzter Zeit[1]) wurde die Frage behandelt, ob und wieweit sich aus den chemischen Umsetzungen und dem spektrochemischen Verhalten von Pyrazolen Schlüsse auf die Konstitution dieser Verbindungen ziehen lassen. In einigen Fällen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß gewisse Pyrazole praktisch einheitliche Substanzen von bestimmter Struktur sind, in denen der Imino-Wasserstoff nur an einem der beiden Stickstoffatome haftet. In anderen Fällen war dagegen zu vermuten, daß die Stammbasen Gemische der beiden desmotropen Formen bilden, wobei der Gleichgewichtszustand bald nach der einen, bald nach der anderen Seite verschoben ist.

Zur Aufklärung der zum Teil recht verwickelten Verhältnisse war es erforderlich, diese Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin auszudehnen und gleichzeitig einzelne ältere Beobachtungen auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen. Wir beschränken uns in dieser Arbeit darauf, das neue Tatsachenmaterial, soweit es sich auf die Alkylierung und Acylierung gewisser Pyrazole bezieht, mitzuteilen und einige kurze Bemerkungen daran zu knüpfen. Eine zusammenfassende Übersicht über die Hauptergebnisse der im hiesigen Institut auf dem Gebiet der Pyrazole, Indazole und Tetrahydro-indazole durchgeführten Untersuchungen soll später gegeben werden.

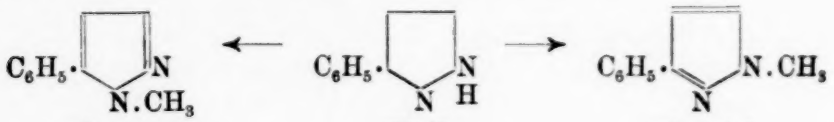
[1]) Auwers u. Ungemach, Ber. **66**, 1690 (1933); Auwers, Ann. Chem. **508**, 51 (1933); Auwers u. Dietrich, dies. Journ. [2] **139**, 65 (1934).

Die Methylierung des 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols wurde bereits früher[1]) ziemlich eingehend untersucht, doch war die Base noch nicht mit Halogenalkyl in Abwesenheit von Alkali behandelt worden. Ein Versuch mit Methylbromid lieferte ausschließlich das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol. Ähnlich wirkte Diazomethan, doch entstand als Nebenprodukt etwas vom 1,5-Dimethyl-derivat. Ausschließlich wird die 1,5-Verbindung gewonnen, wenn man das Natriumsalz des Pyrazols unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Jodmethyl behandelt[2]).



100 %	CH_3Br	0 %
0 %	Na-Salz + CH_3J	100 %
viel	CH_2N_2	wenig

Zur Nachprüfung und Ergänzung früherer[3]) Versuche über die Methylierung des 3(5)-Phenyl-pyrazols erhitzte man einmal das freie Pyrazol mit Methylbromid und ließ zweitens Jodmethyl auf das trockne Natriumsalz einwirken. Das Ergebnis ist aus der folgenden Übersicht zu ersehen.



sehr wenig	CH_3Br	sehr viel
100 %	Na-Salz + CH_3J	0 %

Die Einwirkung von Säurechloriden auf das Phenyl-pyrazol führt, wie seinerzeit gezeigt wurde[4]), zu 1,3-Derivaten. Die isomeren 1,5-Verbindungen konnten aus den entsprechenden Acyl-hydrazonen des Benzoyl-acetaldehyds gewonnen werden; sie lagern sich bei hoher Temperatur in die 1,3-Isomeren um. Da das 1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazol in 2 Formen auftrat und die isomere 1,3-Verbindung nur als Öl erhalten wurde, stellte man zur Kontrolle ent-

[1]) Auwers u. Niemeyer, dies. Journ. [2] **110**, 180f. (1925).
[2]) Rojahn, Ber. **55**, 2959 (1922).
[3]) Auwers u. W. Schmidt, Ber. **58**, 532, 539 (1925).
[4]) Auwers u. Dietrich, dies. Journ. [2] **139**, 70, 89 (1934).

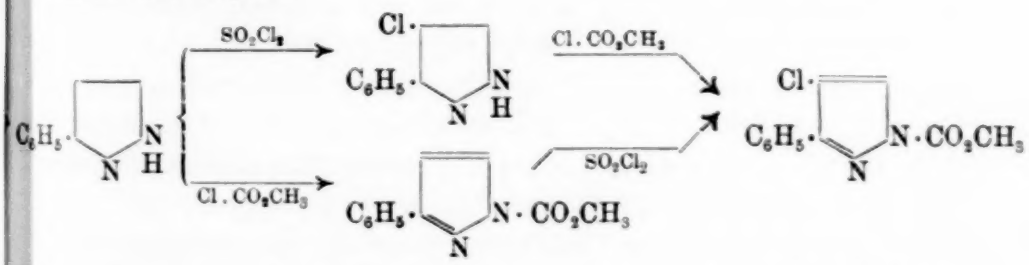
sprechende Versuche über die N-Carbonsäure-methyl-ester an. In diesem Fall war das 1,3-Derivat ein gut krystallisierter Körper (Schmp. 76°), und vom 1,5-Isomeren wurde nur eine Form, die bei 63—64° schmolz, beobachtet. Diese „labile" Verbindung ist verhältnismäßig beständig, denn sie lagert sich erst bei längerem Sieden unter vermindertem Druck in das 1,3-Derivat um; ein Teil spaltet dabei Kohlendioxyd ab.

Um zu prüfen, ob ein Chloratom im Pyrazolring an diesen Verhältnissen etwas ändert, untersuchte man die Methylierung und Acylierung des 4-Chlor-3(5)-phenyl-pyrazols.

Mit Brommethyl allein entstand, wie aus der Stammsubstanz, ganz überwiegend das 1-Methyl-3-phenyl-derivat. Arbeitete man in Gegenwart von Alkali, also z. B. mit Jodmethyl und Natriummethylat oder mit Dimethylsulfat und wäßriger Lauge, so bildeten sich die beiden Isomeren, wie in anderen Fällen, zu ungefähr gleichen Teilen. Diazomethan wirkte auf das Pyrazol nicht ein.

Erwähnt sei noch, daß man zur Identifizierung der Reaktionsprodukte reines 1,3- und 1,5-Methyl-phenyl-4-chlorpyrazol durch Chlorierung der Stammsubstanzen darstellte.

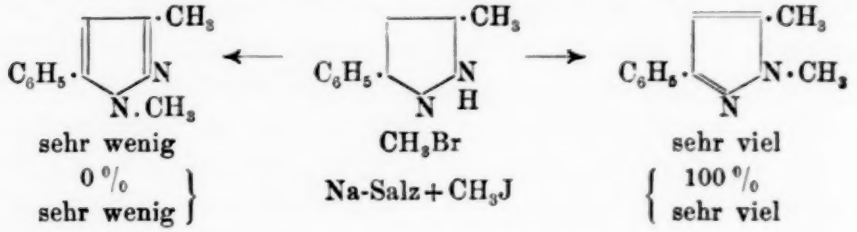
Ebenso wenig wie auf die Methylierung übt das 4-ständige Chloratom auf die Acylierung einen Einfluß aus, wie aus der durch die folgenden Formeln angedeuteten Versuchsreihe hervorgeht.



Bei einer früheren Untersuchung[1]) über das 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazol hatte man bei der Einwirkung von Halogenalkylen unter verschiedenen Bedingungen regelmäßig Gemische der isomeren Dialkylverbindungen erhalten, in denen die Substanzen mit Nachbarstellung der Alkyle stark über-

[1]) Auwers u. Stuhlmann, Ber. 59, 1043 (1926).

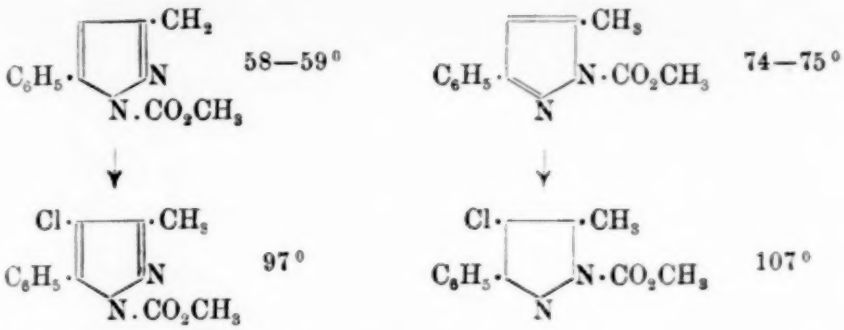
wogen. Zur Ergänzung stellte man auch mit diesem Pyrazol die beiden typischen Methylierungsversuche: Erhitzen mit Methylbromid und Behandlung des trocknen Natriumsalzes mit Methyljodid, an und kam dabei zu folgendem Ergebnis:



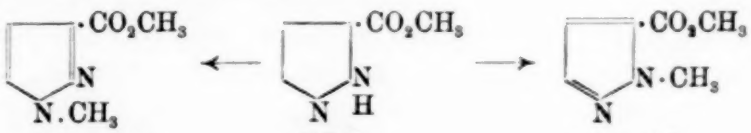
Die Umsetzung mit Brommethyl ist demnach ebenso verlaufen, wie bei dem niederen Homologen. Sehr auffallend ist dagegen, daß in diesem Fall aus dem Natriumsalz und Jodmethyl im Gegensatz zu sonstigen Erfahrungen das gleiche Produkt entsteht wie mit Brommethyl allein. An der Tatsache ist nicht zu zweifeln, da der Versuch 2-mal mit ähnlichem Ergebnis durchgeführt wurde. In der abschließenden Arbeit wird hierauf zurückzukommen sein.

Ebenso wie das 1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazol seinerzeit in 2 Formen gewonnen wurde, war dies auch bei dem gleichen Derivat des 3-Methyl-5-phenyl-pyrazols der Fall gewesen. Auch hier trat die Isomerie nicht auf, als man den N-Carbonsäure-methyl-ester aus dem entsprechenden Hydrazon des Benzoyl-acetons darstellte. Wie die anderen „labilen" Acylderivate von Pyrazolen wird der Körper bei hoher Temperatur in das „stabile", direkt aus dem Pyrazol und Chlorameisensäure-methylester gewonnene, Isomere übergehen. Besonders geprüft haben wir dies nicht, sondern statt dessen untersucht, ob etwa bei der Chlorierung des labilen Esters das Acyl wandert. Es entstand jedoch ein Körper, der verschieden war von dem Chlorierungsprodukt der stabilen Verbindung, das Acyl bleibt somit an seinem Platz. Einen Überblick über diese Körper geben die folgenden Formeln und Schmelzpunkte (vgl. nächste Seite oben).

Mit dem Pyrazol-3(5)-carbonsäure-methylester wurden 2 Methylierungsversuche vorgenommen: einmal erhitzte man den Körper mit Brommethyl; das andere Mal ließ man Diazomethan auf ihn einwirken. In beiden Fällen



bildete der 1-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester bei weitem das Hauptprodukt, das 1,3-Isomere nur ein geringfügiges Nebenprodukt.



Etwas eingehender wurde das Verhalten der Ester der 3(5)-Methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure studiert.

Mit Diazomethan lieferte sowohl der Methyl-, wie der Äthyl-ester als Hauptprodukt einen 1,3-Dimethyl-5-carbonsäure-ester, jedoch entstand daneben das 1,5-Dimethyl-derivat immerhin in 7—16% der Gesamtmenge.

Äthylbromid setzte sich mit dem Äthylester bei 100° nicht um. Jodmethyl wirkte dagegen ein; hierbei entstand fast ausschließlich der 1,3-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester. Erhitzte man aber das Natriumsalz des Esters mit Methyl-jodid auf 100°, so erhielt man umgekehrt das 1,5-Dimethyl-derivat als ganz überwiegendes Hauptprodukt und nur wenig von dem Isomeren. Bei Verwendung von Äthyl-jodid entstand sogar nur die 1,5-Methyl-äthyl-Verbindung.

Im Gegensatz zur Alkylierung scheint die Acylierung dieser Ester nach einem gleichbleibenden Schema vor sich zu gehen, denn wie seinerzeit aus den freien Pyrazolen und Säurechloriden ausschließlich 1-Acyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureester erhalten wurden, lieferte das Natriumsalz mit Acetylchlorid und Chlor-ameisensäure-äthyl-

ester ebenfalls die entsprechenden 1-Acyl-5-methyl-derivate[1]).

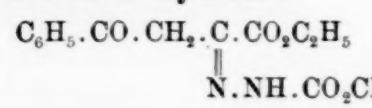
Man hat also:

etwa 10 %	CH_2N_2	etwa 90 %
sehr wenig	CH_3J	sehr viel
sehr viel	Na-Salz + CH_3J	sehr wenig
100 %	Na-Salz + C_2H_5J	0 %
100 %	Na-Salz + $CH_3.CO.Cl$	0 %
100 %	Na-Salz + $Cl.CO_2CH_3$	0 %

Zum Schluß haben wir uns noch mit den 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureestern beschäftigt, hauptsächlich mit dem Methyl-ester. Es genügt, die mit diesem Körper ausgeführten Versuche zu besprechen, da der Äthyl-ester sich im wesentlichen gleichartig verhielt.

Mit Brommethyl konnte man das Pyrazol lange Zeit auf 100° erhitzen, ohne daß eine Umsetzung eintrat. Dagegen lieferte Jodmethyl unter den gleichen Bedingungen zu fast 100 % den 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester[2]) vom Schmp. 62°. Ebenso entstand dieser Körper als einziges Reaktionsprodukt, als man das Natriumsalz des Pyrazols in trocknem Äther mit Jodmethyl erhitzte.

Wie bei der Alkylierung machte es auch bei der Acylierung keinen Unterschied, ob man den Pyrazol-carbonsäureester in freiem Zustand, oder als Natriumsalz verwendete, denn beispielsweise Chlor-ameisensäure-methylester gab mit beiden den gleichen, bei 95° schmelzenden N-Carbonsäure-methylester. Es liegt nahe, daraus den Schluß zu ziehen, daß beide Umsetzungen einfache Substitutionsreaktionen sind, d. h., daß in beiden Fällen das Natriumatom durch das Alkyl oder Acyl ersetzt wird. Dann ergibt sich für den N-Carbonsäure-methylester die Formel I. Nun wurde aber seinerzeit gefunden, daß aus dem Hydrazon

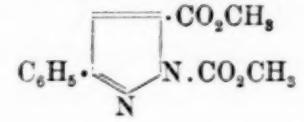


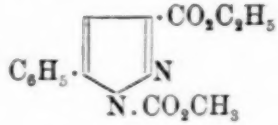
---

[1]) Auwers u. Dietrich, a. a. O., S. 71f.

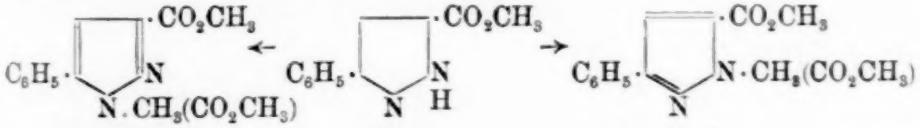
[2]) Auwers u. Ch. Mausolf, Ber. 60, 1733 (1927).

durch Ringschluß die gleiche Verbindung entsteht, die man aus dem freien Pyrazol-carbonsäureester und Chlorameisensäure-methylester erhält. Diesem Körper sollte danach die Formel II zukommen, falls nicht etwa bei seiner Darstellung aus dem Hydrazon das Acyl gewandert ist.

I 

II 

Um eine sichere Entscheidung zwischen diesen Formeln treffen zu können, stellte man nochmals Versuche an, ein 4-Halogenderivat dieser 4-Carbonsäureester zu gewinnen und zu prüfen, ob die zugehörige Säure sich mit 1—3-prozent. methyl- oder äthyl-alkoholischer Salzsäure esterifizieren lasse. Aber auch diese neuen Versuche blieben, wie die früheren[1]), vergeblich, da beim Eintritt von Chlor in die 4-Stellung sich der Rest CO_2CH_3 vom Stickstoff löste und auch in das Molekül der fertigen chlorierten Säure nicht wieder hineingebracht werden konnte. So kann die in der folgenden Übersicht für den N-Carbonsäure-methylester gegebene Formel nur als wahrscheinlich, nicht als sicher bezeichnet werden.



ungefähr 0 %	CH_3J	fast 100 %
0 %	Na-Salz + CH_3J	100 %
0 %	$Cl.CO_2CH_3$	100 %
0 %	Na-Salz + $Cl.CO_2CH_3$	100 %

Aus der Gesamtheit der besprochenen Versuche geht hervor, daß die Alkylierung eines Pyrazolderivates so verschiedenartig verlaufen kann, daß sich vorläufig keine bestimmten Regeln aufstellen lassen. So tritt bei der Behandlung der freien Pyrazole mit Methylbromid das Methyl in manchen Fällen neben einen vorhandenen negativen Substituenten des Ringes, während es in anderen eine entferntere Stellung aufsucht. Das erstere scheint für Chlor und Carboxalkyl zu gelten, das zweite für Phenyl. Man könnte hier vielleicht von einer

[1]) Dies. Journ. [2] **124**, 148 (1930); **139**, 73 (1934).

gewissen Regelmäßigkeit sprechen, wenn nicht die Umsetzung der Natriumsalze mit Halogenalkyl in so widerspruchsvoller Weise verliefe. Denn sie führt bald zu den gleichen Produkten wie die Alkylierung der freien Pyrazole, bald zu den strukturisomeren, ohne daß Art und Stellung von Substituenten im Ring bis jetzt eine befriedigende Erklärung hierfür zu liefern vermöchten. Bei der Acylierung liegen die Verhältnisse wesentlich einfacher, denn die seinerzeit bei den freien Pyrazolen gefundenen Gesetzmäßigkeiten[1]) gelten auch für die Umsetzung der Salze.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir bestens für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazol

Methylierung. a) Wie bei einem früheren Versuch[2]) ließ man eine ätherische Lösung des Pyrazols mit der nötigen Menge Diazomethan 3 Tage stehen und arbeitete dann auf. Bei der Rektifikation des Produktes ging unter 9 mm Druck die Hauptmenge bei 74° über; ein kleiner Rest folgte bei 108°. Es war also ganz überwiegend das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol entstanden.

b) 2 g des Pyrazols wurden mit 4,5 g Methylbromid 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Auf Zusatz von Pottaschelösung verwandelte sich das krystallinische Reaktionsprodukt in ein Öl, das bei 68—74°/9 mm siedete. In diesem Fall war demnach das isomere 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol überhaupt nicht in nennenswerter Menge entstanden.

3(5)-Phenyl-pyrazol

Methylierung. a) 7,5 g Pyrazol und 9,8 g Methylbromid erhitzte man 1 Tag im Rohr auf 100°. Die Zerlegung des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe von Bromwasserstoff in der früher[3]) angegebenen Weise durchgeführt. Bei weitem als Hauptprodukt war das feste 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol

[1]) Dies. Journ. [2] **139**, 73 (1934).
[2]) Dies. Journ. [2] **110**, 181 (1925).
[3]) Auwers u. W. Schmidt, Ber. **58**, 539f. (1925).

vom Schmp. 55—56° entstanden. Der Siedepunkt wurde bei 143—145°/10 mm gefunden; frühere Angabe: 145—146°/12 mm. Daneben erhielt man in geringer Menge ein Öl, das bei 135° bis 136°/10 mm überging und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. In ihm lag das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol vor, das jedoch noch etwas vom Isomeren enthielt. Für die reine Verbindung gelten folgende Siedepunktangaben: 127°/10 mm[1]), 128°/12 mm[1]), 134°/16 mm[2]) und 142° bis 143°/22 mm[3]).

b) Zu einer Lösung von 3,7 g des Pyrazols in trocknem Äther gab man 0,6 g Natriumdraht, dampfte nach dessen Lösung auf ein kleines Volumen ein, filtrierte durch Watte in ein Rohr, fügte 3,8 g Jodmethyl hinzu und erwärmte das Gemisch 8 Stunden in der Wasserbadkanone. Darauf brachte man das entstandene Jodnatrium durch Wasser in Lösung, nahm das Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Die ganze Menge des Reaktionsproduktes ging unter 10 mm Druck von 128—133° über, was dem Siedepunkt des 1-Methyl-5-phenyl-pyrazols entspricht. Mit Pikrinsäure lieferte die Substanz nur das zugehörige Pikrat vom Schmelzpunkt 143°. Das feste 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol, dessen Pikrat bei 132—133° schmilzt, war also bei diesem Versuch überhaupt nicht entstanden.

1-Carbmethoxy-3-phenyl-pyrazol. Man kochte das Phenyl-pyrazol mit überschüssigem Chlorameisensäure-methylester bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, dampfte ein und krystallisierte den bald erstarrten Rückstand aus Ligroin (Schmp. 80—90°) um. Feine Nadeln vom Schmp. 76°, auch aus verdünntem Alkohol. Im allgemeinen leicht löslich.

3,785 mg Subst.: 0,4910 ccm N (23°, 711 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0

1-Carbmethoxy-5-phenyl-pyrazol. Um das Ausgangsmaterial für diesen Körper, das Carbmethoxy-hydrazon vom Benzoyl-acetaldehyd zu gewinnen, gab man 15,4 g Oxymethylen-acetophenon-natrium und 9 g Carbmethoxy-hydr-

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 266.
[2]) Auwers u. Ottens, Ber. 58, 2069 (1925).
[3]) Auwers u. Wolter, Ann. Chem. 492, 292 (1932).

azin in wäßrig-alkoholischer Lösung zusammen, ließ $^1/_2$ Tag bei gelinder Wärme stehen, säuerte dann mit Essigsäure an und krystallisierte den Niederschlag aus Alkohol um. Die Ausbeute war annähernd quantitativ. Schmp.: 152°. Im allgemeinen schwer löslich, wird aber auch von heißem Wasser aufgenommen.

3,23 mg Subst.: 0,356 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,8

Mehrfache Versuche, das Hydrazon in der gewöhnlichen Weise durch Phosphoroxychlorid in das Pyrazol zu verwandeln, lieferten ölige Produkte, aus denen sich nur sehr geringe Mengen der gewünschten Substanz isolieren ließen. Weit glatter verlief die Umsetzung, als man Chloroform zur Verdünnung hinzufügte. Man löste 3 g Hydrazon in der gerade ausreichenden Menge Chloroform — etwa 95 ccm — und ließ unter Eiskühlung eine Mischung von 9 g Oxychlorid und 9 g Chloroform langsam zufließen. Nach $1^1/_2$ Stunden schüttelte man mit Sodalösung durch, bis die Chloroformschicht nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierte man das Chloroform ab und ließ den gelbroten öligen Rückstand im Vakuum über Chlorcalcium stehen. Im Laufe einiger Tage erstarrte er fast vollständig zu prächtigen, etwa $^1/_2$ cm langen Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 63—64°. Im allgemeinen leicht löslich.

5,96 mg Subst.: 0,706 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 13,9 Gef. N 13,9

Nach $^1/_4$-stündigem Sieden im Vakuum wurde die Substanz unverändert zurückgewonnen. Als man aber 1 Stunde sieden ließ, wurde sie in eine Schmiere verwandelt, die sich z. T. in Salzsäure auflöste, während ein anderer Teil als feste Substanz zurückblieb. Der lösliche Anteil war offenbar durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden, stellte also eines der beiden Methyl-phenyl-pyrazole oder ein Gemisch von ihnen dar. Der unlösliche Anteil gab mit 1-Carbmethoxy-3-phenyl-pyrazol (76°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei dem andauernden Erhitzen hatte sich also das 1,5-Derivat teilweise in das 1,3-Isomere umgelagert.

4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol

Die Chlorierung des Phenyl-pyrazols wurde teils mit Chlor, teils mit Sulfurylchlorid in verschiedenen Medien durchgeführt. Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn man zu einer Lösung von Sulfurylchlorid ($1^1/_4$ Mol.-Gew.) in Eisessig unter Wasserkühlung und Umschütteln das gleichfalls in Eisessig gelöste Pyrazol zutropfen ließ und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausfällte. In dieser Weise wurde auch die Chlorierung der anderen Substanzen ausgeführt.

Zur Reinigung destillierte man das Chlor-phenyl-pyrazol im Vakuum. $Sdp._{11}$: 193°. Aus 8 g Pyrazol wurden 7 g reines Chlorderivat gewonnen. Lange, glänzende Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 102°. Im allgemeinen leicht löslich. Wird von wäßrigen Laugen nur schwierig aufgenommen.

2,67 mg Subst.: 0,368 ccm N (18°, 743 mm).

$C_9H_7N_2Cl$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,8

Methylderivate. Da bei der Methylierung des gechlorten Phenyl-pyrazols Gemische der beiden strukturisomeren N-Derivate zu erwarten waren, stellte man für Identifizierungszwecke einheitliche Präparate dieser Verbindungen durch Chlorierung des 1-Methyl-3- und -5-phenyl-pyrazols dar.

1-Methyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazol. Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Lösung des Pyrazols in Eisessig war anfangs ziemlich heftig. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein etwas bräunliches Öl, das diese Färbung auch bei wiederholter Destillation beibehielt. $Sdp._9$: 163—165°.

0,1173 g Subst.: 0,0865 g AgCl.

$C_{10}H_9N_2Cl$ Ber. Cl 18,4 Gef. Cl 18,2

Beim Verreiben mit 40-prozent. Bromwasserstoffsäure lieferte die Base ein festes Salz vom Schmp. 83°. Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Substanz gewonnen und schmolz bei 79°.

1-Methyl-4-chlor-5-phenyl-pyrazol. Diese Verbindung wurde analog dargestellt, war gleichfalls ein Öl, jedoch farblos. $Sdp._{12}$: 153—156°.

0,0491 g Subst.: 0,0387 g AgCl.

$C_{10}H_9N_2Cl$ Ber. Cl 18,4 Gef. Cl 19,5

Als man Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base einleitete, entstand anfangs eine milchige Trübung, die später wieder verschwand. Beim Eindunsten sonderte sich unter dem Äther eine ölige Schicht ab, die auch bei starker Kühlung und kräftigem Reiben nicht erstarrte. Erst nach tagelangem Stehen an der Luft wurde die Masse fest und schmolz dann bei 54°. Beim Verreiben mit Wasser schied sich wieder die Base ölig ab.

Auch das Perchlorat wurde nur als Öl gewonnen. Ein Pikrat wurde nicht erhalten.

Methylierung des 4-Chlor-3(5)-phenyl-pyrazols. a) 5 g Pyrazol, 6 g Methyljodid und 0,71 g Natrium in absolutem Methylalkohol erhitzte man unter Quecksilberverschluß auf dem Wasserbad, bis nach $1^1/_2$ Stunden die alkalische Reaktion verschwunden war. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen unter 20 mm Druck je 1,9 g bei 168—174° und bei 188—192° über. Der Rückstand im Kolben — etwa 0,7 g — erstarrte und erwies sich als Ausgangsmaterial. Soweit man nach den Siedepunkten der nicht ganz einheitlichen Fraktionen schließen kann, waren ungefähr gleiche Mengen der beiden Methylderivate gebildet worden.

b) Zu einer Lösung von 4 g Chlor-phenyl-pyrazol in Natronlauge gab man 4,2 g Dimethylsulfat und schüttelte. Unter geringer Erwärmung schied sich ein Öl ab, das in bekannter Weise gereinigt und schließlich im Vakuum destilliert wurde. Die Menge des Rohproduktes betrug 2,7 g. Es siedete bei 158°/9 mm. Dieser Siedepunkt, der in der Mitte zwischen denen der isomeren Methylderivate liegt, macht es wahrscheinlich, daß auch in diesem Fall ein Gemisch ziemlich gleicher Mengen der beiden Verbindungen vorlag.

c) 2 g Pyrazol wurden mit 2,7 g = 3 Mol.-Gew. Brommethyl 8 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Der Rohrinhalt war eine bräunliche krystallinische Masse. Man gab verdünnte Lauge hinzu und rektifizierte nach dem Trocknen das abgeschiedene Öl im Vakuum. Unter 9 mm Druck gingen die ersten Tropfen bei 152° über, jedoch stieg das Thermometer rasch auf 158° und blieb dort bis zum Schluß stehen. Mit Bromwasserstoff gab die Base ein Salz, das bei 83° schmolz

und die Mischprobe aushielt. Es war also im wesentlichen 1-Methyl-3-phenyl-4-chlor-pyrazol entstanden.

d) Mehrere Versuche, bei denen man das gechlorte Pyrazol und Diazomethan in absolut-ätherischer Lösung tagelang stehen ließ, lieferten bei der Aufarbeitung regelmäßig Produkte, die nach der Destillation zu einer harten Krystallmasse erstarrten und nichts anderes als Ausgangsmaterial waren. Methylierung konnte höchstens in ganz geringem Maß erfolgt sein.

N-Carbonsäure-methylester. Diese Körper wurden, entsprechend wie die Methylverbindungen, einmal durch Chlorierung der oben beschriebenen Ester der Stammsubstanz, und zweitens durch Einwirkung von Chlorameisensäure-methylester auf das gechlorte Phenyl-pyrazol gewonnen.

1-Carbmethoxy-3-phenyl-4-chlor-pyrazol. Aus dem Stammkörper und Sulfuryl-chlorid. Kurze, weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp.: 89—90°. Im allgemeinen leicht löslich, auch in Natronlauge.

4,65 mg Subst.: 0,480 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 11,8 Gef. N 11,9

1-Carbmethoxy-5-phenyl-4-chlor-pyrazol. Wurde analog dargestellt. Silberglänzende Schuppen aus Ligroin. Schmp.: 113—115°.

1,55 mg Subst.: 0,169 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 12,8 Gef. N 12,8

N-Carbonsäure-methylester aus Chlor-phenyl-pyrazol. In fast quantitativer Ausbeute entstand das 1-Carbmethoxy-3-phenyl-derivat vom Schmp. 89—90°.

3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazol

Methylierung. a) Ein Gemisch von je 5 g Pyrazol und Brommethyl wurde im Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Das entstandene Salz verrieb man mit Natronlauge, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und destillierte. Unter 10 mm Druck gingen zwei ungefähr gleich große Fraktionen bei 146—150° und bei 164—170° über. Proben von beiden ließen in ätherischer Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure in reichlicher Menge ein Pikrat vom Schmp. 183° bzw. 184° aus-

fallen. Dieses gehört, wie seinerzeit[1]) festgestellt wurde, zum 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol.

Da der Siedepunkt des Reaktionsproduktes vermuten ließ, daß es noch unverändertes Ausgangsmaterial enthielt, dampfte man in beiden Fällen das Filtrat vom ausgeschiedenen Pikrat auf ein kleines Volumen ein. Hierbei fiel beidemal ein Pikrat vom Schmp. 159° aus, d. h. das Salz des 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazols. Die Menge aus der niedrigen Fraktion war sehr gering; aus der hohen wurde beträchtlich mehr gewonnen. Die Filtrate dieser Pikrate lieferten in geringer Menge ein bei 128° schmelzendes Pikrat, das sich vom 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol ableitet.

Soweit Umsetzung eingetreten war, hatte sich somit als Hauptprodukt das 1,5-Dimethyl-derivat gebildet, doch war daneben auch etwas vom 1,3-Isomeren entstanden.

b) 5 g Methyl-phenyl-pyrazol wurden in absolutem Äther mit 0,72 g Natrium umgesetzt und in der oben angegebenen Weise zusammen mit 4,5 g Methyljodid ins Rohr gebracht und 8 Stunden auf 100° erhitzt. Das durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Reaktionsprodukt siedete bei 140—150°/10 mm; bei der zweiten Rektifikation ging es bei 146—150°/10 mm über. Die Prüfung mit Pikrinsäure ergab hauptsächlich das Pikrat vom Schmp. 184°; daneben eine sehr geringe Menge des pikrinsauren Salzes vom Ausgangsmaterial. Das bei 128° schmelzende Pikrat des 1,3-Dimethyl-derivates konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches erhielt man ein Öl vom $Sdp._{12}$ 152—154°. 1 g dieses Produktes lieferte 2,0 g Pikrat (184°) und 0,4 g Pikrat (128°). Es war also wiederum als Hauptprodukt das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol entstanden, jedoch war daneben ein Teil des Methyl-phenyl-pyrazols in das 1,3-Derivat verwandelt. Unverändertes Ausgangsmaterial war bei diesem Versuch nicht vorhanden.

N-Carbonsäure-methylester. Es wurden dieselben Versuche angestellt, wie mit den entsprechenden Abkömmlingen des niederen Homologen.

---

[1]) Auwers u. Stuhlmann, Ber. **59**, 1049 (1926).

1-Carbmethoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. Aus dem Pyrazol durch Kochen mit Chlorameisensäure-methylester. Das Reaktionsprodukt hinterblieb nach dem Abdestillieren des überschüssigen Esters zunächst als hellgelbes Öl, erstarrte aber rasch. Ausbeute: annähernd quantitativ. Kurze, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 74—75°. In den üblichen organischen Mitteln meist leicht löslich, schwer in Ligroin und Petroläther.

6,10 mg Subst.: 0,686 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,0

Als man 2 g dieses Pyrazolderivates mit 1,5 g Brommethyl 1 Tag lang im Rohr auf 100° erhitzte, blieb es unverändert. Ebenso verhielt sich der isomere N-Carbonsäure-methylester.

1-Carbmethoxy-3-phenyl-4-chlor-5-methyl-pyrazol. Aus dem vorstehend beschriebenen Körper und Sulfurylchlorid. Weiße Krystalle aus Ligroin. Schmp.: 107°. Schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Alkohol, Äther und Benzol.

4,59 mg Subst.: 0,450 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,3

1-Carbmethoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. Das Ausgangsmaterial für diese Subtanz, das Carbmethoxyhydrazon des Benzoyl-acetons, gewann man in fast quantitativer Ausbeute, als man Benzoylaceton (5 g) und Hydrazin-carbonsäure-methylester (2,8 g) 3 Stunden in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gelinder Wärme stehen ließ und dann die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzte. Schwach gelbliche Krystalle aus Ligroin. Schmp.: 121—122°. Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äther und Ligroin.

4,49 mg Subst.: 0,461 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 12,0 Gef. N 11,9

Zur Umwandlung in das Pyrazolderivat trug man das Hydrazon (2 g) in eisgekühltes Phosphoroxychlorid (6 g) ein, ließ 3 Stunden stehen und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Kurze, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther.

5,56 mg Subst.: 0,629 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,1

1-Carbmethoxy-3-methyl-4-chlor-5-phenyl-pyrazol. Aus der Stammsubstanz und Sulfurylchlorid. Schneeweiße, sehr leichte Verbindung vom Schmp. 97°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Kann aus viel Petroläther, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert werden.

5,21 mg Subst.: 0,500 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,2

N-Carbonsäure-methylester aus 3(5)-Methyl-4-chlor-5(3)-phenyl-pyrazol. Durch Kochen des bekannten[1]) gechlorten Pyrazols mit Chlor-ameisensäure-methylester entstand glatt das 1-Carbmethoxy-3-phenyl-4-chlor-5-methyl-pyrazol vom Schmp. 107°. Die Identität wurde durch die Mischprobe festgestellt.

Pyrazol-3(5)-carbonsäure-methylester

9,5 g der bei 211—213° schmelzenden Säure[2]), 48 g Methylalkohol und 4,7 g konz. Schwefelsäure wurden zusammen auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Veresterung beendet war. Beim Neutralisieren der Flüssigkeit mit Soda fiel der Methylester als krystallinische Masse aus. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols aus dem Filtrat gewann man eine weitere Menge des Esters; zusammen 7,5 g. Weiße Krystalle aus Benzol. Schmp.: 139—140°. Mäßig löslich in Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, sehr schwer in Ligroin.

3,90 mg Subst.: 0,740 ccm N (17°, 759 mm).

$C_5H_6O_2N_2$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,3

Methylierung. a) Man erhitzte 2 g des Pyrazols mit 4,5 g Methylbromid 8 Stunden im Rohr auf 100°, gab zu dem krystallinen Reaktionsprodukt Pottaschelösung und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Bei der Schlußdestillation ging unter 9 mm Druck fast alles zwischen 70° und 76° über; einige Tropfen folgten bei 120—126°. Im Kolben blieb eine geringe Menge einer festen Substanz zurück, die sich als Ausgangsmaterial erwies. Da von strukturisomeren Verbindungen dieser Art regelmäßig diejenigen tiefer sieden, bei denen sich das an

[1]) Auwers u. Stuhlmann, a. a. O.

[2]) v. Pechmann u. Burkard, Ber. 33, 3595 (1900).

Stickstoff gebundene Alkyl neben der Estergruppe befindet, stellt das Hauptprodukt den 1-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester, das Nebenprodukt das entsprechende 1,3-Derivat dar.

2,400 mg Subst. (Sdp.$_9$ 73°): 0,426 ccm N (20°, 748 mm).
$C_6H_8O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,4

4,98 mg Subst. (Sdp.$_9$ 120°): 0,858 ccm N (19°, 754 mm).
$C_6H_8O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,0

b) 2 g Pyrazol-carbonsäureester wurden in Äther mit Diazomethan behandelt. Nach 3 Tagen war die Methylierung vollendet. Bei der Rektifikation siedete der bei weitem größte Teil des Produktes bei 78—80°/9 mm; ein sehr geringer bei 120°. Die Methylierung war also ebenso verlaufen wie bei dem ersten Versuch.

5(3)-Methyl-pyrazol-3(5)-carbonsäureester

Vom Methylester[1]) stand nur eine verhältnismäßig geringe Menge zur Verfügung, die in der Hauptsache dazu diente, die Einwirkung von Diazomethan auf den Körper zu untersuchen.

Eine Lösung von 4 g Ester und Diazomethan aus 5,4 g Nitrosomethyl-urethan ließ man 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und rektifizierte dann. Unter 9 mm Druck gingen 3,1 g bei 90—92° und 0,6 g bei 140—144° über. Diesen Siedepunkten nach war das Hauptprodukt der 1,3-Dimethyl-5-carbonsäure-methylester und das Nebenprodukt das isomere 1,5,3-Derivat.

Mit dem Äthylester[2]) wurden folgende Versuche angestellt:

a) 5 g Ester und Diazomethan aus 6,9 ccm Urethan blieben 2 Tage in absolutem Äther stehen. Man filtrierte dann von einigen ausgeschiedenen Krystallen ab, dunstete ein und rektifizierte. Unter 12 mm Druck gingen als Hauptfraktion 4,4 g 1,3-Dimethyl-5-carbonsäure-äthylester[3]) über. Bei 158—160° folgten 0,3 g des isomeren 1,5,3-Derivates[3]).

[1]) Auwers u. Cauer, dies. Journ. [2] **126**, 158 (1930).
[2]) Knorr u. Macdonald, Ann. Chem. **279**, 217 (1894).
[3]) Vgl. Auwers u. Hollmann, Ber. **59**, 1283 (1926).

b) 3 g Ester und 4,2 g Bromäthyl wurden 1 Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Es war keine Umsetzung eingetreten.

c) 5 g Ester und 6,7 g = $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl erhitzte man im Rohr 8 Stunden in der Wasserbadkanone. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge verrieben und dann in der bekannten Weise aufgearbeitet. Dem Siedepunkt nach war es einheitlicher 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester, denn die ganze Menge (3,5 g) ging unter 12 mm Druck bis zum letzten Tropfen zwischen 102° und 104° über.

5,08 mg Subst.: 0,751 ccm N (21°, 748 mm).

$C_8H_{12}O_2N_2$ Ber. N 16,7 Gef. N 16,9

Zu den weiteren Versuchen verwendete man das Natriumsalz des Pyrazols. Zu seiner Gewinnung gab man die berechnete Menge Natriumdraht zu einer konz. Lösung des Pyrazols in absolutem Äther. Es setzte sofort eine stürmische Wasserstoffentwicklung ein, jedoch begann die Abscheidung des Salzes erst, als fast alles Natrium in Lösung gegangen war. Man ließ noch $^1/_2$ Stunde stehen und saugte dann das Salz ab. Ausbeute: quantitativ. Bei der Darstellung einer weiteren Menge des Salzes schied es sich rascher ab.

d) Das Salz wurde in trocknem Benzol aufgeschlämmt und mit der $1^1/_2$-fach molekularen Menge Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach der Aufarbeitung rektifizierte man. Zuerst ging ein kleiner Vorlauf über, der nochmals destilliert bei 100—104°/15 mm siedete (0,4 g). Die Hauptmenge (2 g) hatte unter dem gleichen Druck den Sdp. 158° bis 160°. In diesem Fall bildete also das 1,3-Dimethylderivat das Hauptprodukt; das Isomere war nur in geringer Menge entstanden.

e) Je 1,5 g Salz und Jodäthyl erhitzte man 1 Tag im Wasserbadofen, saugte von der festen Substanz ab, spülte mit Alkohol nach, wusch mit verdünnter Natronlauge und destillierte dann das schwach gelblich gefärbte Öl im Vakuum. Die ganze Menge ging bei 152—156°/10 mm über; es lag also der bekannte 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester vor, dessen Siedepunkt zu 154°/12 mm angegeben wird[1].

[1]) Auwers u. Hollmann, a. a. O.

f) 1,7 g Salz verrieb man mit Benzol zu einem Brei und gab die $1^1/_4$-fach molekulare Menge salzsäurefreien Acetylchlorids dazu. Es trat sofort eine lebhafte Umsetzung ein, jedoch erhitzte man das Gemisch noch 6 Stunden im Rohr auf 100°. Man filtrierte vom Kochsalz ab, dunstete das Filtrat ein und gab Ligroin hinzu. Der feste, weiße Rückstand schmolz bei 68° und hielt die Mischprobe mit einem früher[1]) dargestellten Präparat des 1-Acetyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylesters vom Schmp. 68,5—69,5° aus. Das entsprechende Derivat des Methylesters schmilzt bei ungefähr gleicher Temperatur, nämlich bei 67—68°.

g) 5 g Salz wurden in absolutem Äther aufgeschlämmt und mit 5,5 g Chlor-ameisensäure-äthylester versetzt, wobei der Äther sogleich ins Sieden geriet. Man ließ über Nacht stehen, saugte das Kochsalz ab, dampfte das Filtrat ein und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Bei 177° bis 179°/12 mm gingen 4 g eines zähen, wasserhellen Öles über. Für ein seinerzeit[2]) aus freiem Ester gewonnenes Präparat des 1-Carbäthoxy-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylesters war $Sdp._{13}$ 178—179° gefunden worden.

3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure

Versuche mit dem Methylester[3])

a) Ein Gemisch des Pyrazols mit der doppelten Gewichtsmenge Brommethyl wurde im Rohr 8 Stunden auf 100° und dann noch 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

b) Man erhitzte den Methylester mit der 2-fach molekularen Menge Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100°, verjagte dann das überschüssige Jodid und verrieb den bräunlichen, festen Rückstand mit verdünnter Natronlauge. Es hinterblieb in fast quantitativer Ausbeute eine weiße Substanz, die für sich und gemischt mit einem Präparat von 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester[4]) bei 62° schmolz.

[1]) Auwers u. Cauer, dies. Journ. [2] **126**, 160 (1930).

[2]) Auwers u. Dietrich, dies. Journ. [2] **139**, 91 (1934).

[3]) Auwers u. Ch. Mausolf, Ber. **60**, 1732 (1927).

[4]) Auwers u. Ch. Mausolf, Ber. **60**, 1733 (1927). — Der Ester, den man damals nicht analysierte, wurde für den Äthylester gehalten,

Bei der Verseifung entstand die zugehörige Säure vom Schmelzpunkt 183—184°[1]).

c) 2,5 g Natriumsalz des Pyrazols, das in ätherischer Lösung hergestellt worden war, wurden in Benzol aufgeschlämmt und mit der doppelt-molekularen Menge Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man als einziges Reaktionsprodukt den eben erwähnten Körper vom Schmp. 61—62°.

d) 3 g des freien Pyrazols wurden mit 25 ccm Chlor-ameisensäure-methylester unter Rückfluß gekocht. Erst nach 8 Stunden war der Ester bis auf einen geringen Rest in Lösung gegangen. Man destillierte aus dem Filtrat den überschüssigen Ester ab, verrieb den Rückstand mit Benzin und krystallisierte ihn aus verdünntem Methylalkohol um. Weiße, glitzernde Krystalle vom Schmp. 95°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Benzin und Petroläther. An welchem Stickstoffatom die Carbmethoxygruppe dieses N-Carbonsäureesters haftet, ist fraglich.

7,07 mg Subst.: 0,650 ccm N (22°, 747 mm).
$C_{13}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 10,5

e) 1 g Natriumsalz des Pyrazols und 0,5 g Chlor-ameisensäure-methylester ließ man in Gegenwart von absolutem Äther 2 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen und arbeitete dann auf. Das Reaktionsprodukt schmolz ohne weitere Reinigung bei 93° und war identisch mit der eben beschriebenen Verbindung.

Versuche mit dem Äthylester[2])

a) Entsprechend den Versuchen mit dem Methylester ließ man Äthylbromid auf den Äthylester unter verschiedenen Bedingungen einwirken, jedoch trat ebensowenig eine Umsetzung ein.

---

da er aus dem Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester gewonnen worden war. Bei der Methylierung mit Jodmethyl und Natriummethylat in Methylalkohol war jedoch Umsetzung eingetreten, wie folgende Analyse beweist.

3,985 mg Subst.: 0,4827 ccm N (23°, 711 mm).
$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,1

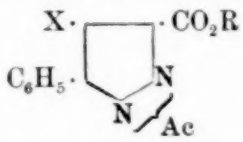
[1]) Vgl. Anm. 4, S. 277.

[2]) Bülow, Ber. 37, 2200 (1904).

b) Man erhitzte 1,5 g Natriumsalz des Pyrazols mit 2,5 g Äthyljodid 8 Stunden im Rohr auf 100°. Die Aufarbeitung lieferte ein zähes, gelbes Öl, das seinem $Sdp._{10}$ 194° nach der 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester[1]) war.

c) Ein Gemisch von 1,2 g Natriumsalz, 0,5 g salzsäurefreiem Acetylchlorid und trocknem Benzol wurde 4 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man das Ausgangsmaterial zum größten Teil zurück.

Auf die zahlreichen, vergeblichen Versuche zur Darstellung von Körpern des Schemas



(X = Cl oder Br, R = CH_3 oder C_2H_5, Ac = $CO.CH_3$ oder CO_2CH_3)

braucht nicht im einzelnen eingegangen zu werden. Nur sei als Beispiel folgende Versuchsreihe angeführt:

2 g 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure wurden mit 15 ccm Chlor-ameisensäure-methylester so lange unter Rückfluß gekocht, bis sich die Säure zum größten Teil gelöst hatte. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Ester abdestilliert; den festen Rückstand krystallisierte man aus Benzol um. Der saure Charakter der Substanz und ihr verhältnismäßig niedriger Schmelzpunkt 126–126,5° zeigten an, daß kein Diketo-piperazin, sondern ein N-Carbonsäure-methylester des Pyrazols vorlag.[2])

5,26, 1,49 mg Subst.: 0,533 (22°, 742 mm); 0,152 (22°, 741 mm) ccm N.
$C_{12}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,4, 11,5

Zur Chlorierung dieser Substanz ließ man eine Probe mit der gleichen Gewichtsmenge Sulfurylchlorid in wenig Eisessig 3 Stunden stehen und gab dann etwas Wasser hinzu. Da keine Ausscheidung erfolgte, ließ man die Lösung über Nacht im Exsiccator stehen und fügte darauf verdünntes Ammoniak bis zur annähernden Neutralisierung hinzu. Der Niederschlag erwies sich als 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure. Das Ausgangsmaterial war also lediglich verseift worden.

[1]) Auwers u. Ch. Mausolf, a. a. O. S. 1734.
[2]) Vgl. Auwers u. Cauer, Ber. 61, 2411 (1928).

Man schlug nunmehr den umgekehrten Weg ein und chlorierte zunächst die Stammsäure, indem man gleiche Mengen von ihr und von Sulfurylchlorid in Eisessig 2 Stunden stehen ließ und dann mit Wasser ausspritzte. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus 50-prozent. Alkohol schmolz die 4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 258° und 261°, also bei ziemlich derselben Temperatur wie das entsprechende Bromderivat, dessen Schmelzpunkt bei 256—257° gefunden wurde[1]). Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Äther und Alkoholen.

2,18 mg Subst.: 0,246 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{10}H_7O_2N_2Cl$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,8

Nach 4-stündigem Kochen mit einem großen Überschuß von Chlor-ameisensäure-methylester war die Säure unverändert. Man erhitzte darauf die Mischung im Rohr 1 Tag auf 130°. Hierbei trat eine Umsetzung ein, jedoch war das Produkt so stark verschmiert, daß mit ihm nichts anzufangen war.

[1]) Auwers u. Cauer, Ann. Chem. **284**, 304 (1929).

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen chemisch-pharmazeutischen Forschungsinstitut in Moskau

Über einige Derivate des Phenanthrenchinons

Von **A. J. Jakubowitsch** und **E. Worobjowa**

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

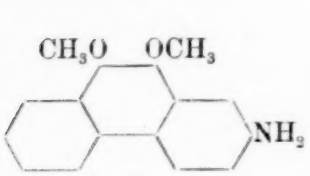
Manche Derivate des Phenanthrenchinons sind recht schwer zugänglich, so z. B. die Chlorderivate; dagegen kann man die Mehrzahl der Nitro- und Amino-chinone in reiner Form herstellen mit Hilfe von einfachen Operationen und in guten Ausbeuten. Uns erschien es interessant zu untersuchen, ob die Amine zur Herstellung anderer Derivate des Phenanthrenchinons herangezogen werden könnten. Die Darstellung einiger Chlorchinone über die Aminoverbindungen sei in der vorliegenden Mitteilung beschrieben.

Von den unbekannten Aminen wurde von uns das 2-Amino-9,10-dimethoxy-phenanthren (I) durch Reduktion des 2-Nitro-dimethoxy-phenanthrens hergestellt, wobei das letztere aus dem entsprechenden Nitro-dioxy-derivat durch Methylierung mit Diazomethan gewonnen wurde. Die Reduktion wurde mit Hilfe von Natriumamalgam durchgeführt, da die Versuche, die Reduktion mit Zinn und Zinnchlorür in Salzsäure auszuführen, ergebnislos verliefen. Das Amin wurde in Form seines Chlorhydrates isoliert und charakterisiert, denn die freie Base stellt eine außerordentlich veränderliche Verbindung dar, die sich leicht oxydiert.

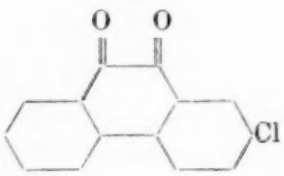
Aus einer Reihe von Aminen wurden nach der Sandmeyerschen Reaktion die entsprechenden Chlorderivate des Chinons erhalten. Auf diese Weise wurde in recht guten Ausbeuten aus dem 2- und 4-Amino-phenanthrenchinon das 2- und 4-Chlor-phenanthrenchinon (II und III) dargestellt. Die auf diesem Wege gewonnenen Chlorderivate stellen individuelle

Substanzen dar ohne Beimengung von anderen chlorsubstituierten isomeren Verbindungen.

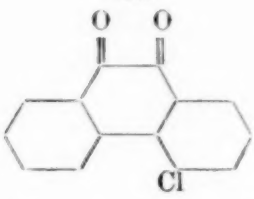
I



II



III



2-Chlor-phenanthrenchinon wurde von Schmidt und Schall[1]) und von Schmidt und Sauer[2]) beschrieben, die es durch Oxydation von 2,9,10-Trichlor-phenanthren erhalten hatten. In beiden Fällen geben die Autoren einen verschiedenen Schmelzpunkt für das erwähnte Produkt an, nämlich 235 bis 237° (Schmidt, Schall) und 252—253° (Schmidt, Sauer). Das von uns isolierte Produkt schmilzt bei 243—244°.

Werden die Chlorchinone mit Schwefeldioxyd reduziert, so bilden sich die entsprechenden, noch nicht beschriebenen Hydrochinone, bei denen es sich um außerordentlich zersetzliche Substanzen handelt, die sich leicht, auch beim Aufbewahren in trocknem Zustande, oxydieren.

Versuchsteil

Die Darstellung des Phenanthrenchinons durch Oxydation von Phenanthren mit Kaliumbichromat wurde von Anschütz und Schulz[3]) und dann noch von einer Reihe anderer Autoren beschrieben. Alle Autoren empfehlen, das nach der Oxydation des Phenanthrens erhaltene Chinon mit Hilfe von Bisulfat zu reinigen. Doch entstehen bei dieser Reinigung wie von Moore und Huntress[4]) und von uns festgestellt wurde, bedeutende Verluste an Produkt. Das bei der Oxydation von reinem Phenanthren (Schmp. 98—100°) entstandene Chinon kann, wie wir festgestellt haben, gleich durch Umkrystallisieren aus Essigsäure gereinigt werden, wobei nach einmaliger Krystallisation ein chemisch reines Produkt in ziemlich guter Ausbeute (47% d. Th., gewöhnlich 35—37% d. Th.) erhalten wird.

Eine Mischung von 900 g Schwefelsäure (d = 1,84), 1500 g Wasser und 300 g Kaliumbichromat wird in einer Porzellanschale bis zur vollkommenen Lösung erhitzt und in die heiße Lösung 100 g Phenanthren

[1]) Ber. **39**, 3894 (1906).
[2]) Ber. **44**, 3248 (1911).
[3]) Anschütz u. Schulz, Ann. Chem. **196**, 38 (1877).
[4]) Moore u. Huntress, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1328 (1927).

portionsweise eingetragen. Dieser Zusatz wird im Laufe von 2,5 bis 3 Stunden durchgeführt, wobei man die Lösung erhitzt, ohne es aber zum Sieden kommen zu lassen. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, trägt man noch 300 g fein gepulvertes Kaliumbichromat innerhalb von 20—30 Minuten ein. Dann wird in ein Eis-Wassergemisch gegossen, stehen gelassen, das Chinon abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Das hell orange gefärbte Produkt wird nach dem Trocknen aus Eisessig (1 : 13) umkrystallisiert. Gold-orange gefärbte Nadeln, Schmp. 206—207°. Ausbeute 55 g (47% d. Th.).

II. 2-Chlor-phenanthrenchinon

3 g fein verriebenes 2-Amino-phenanthrenchinon werden in einer Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser gelöst und bei + 2° durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser diazotiert.

Die erhaltene Diazolösung wird allmählich in eine Lösung von 6 g CuCl in 30 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Die Zersetzung wird bei 70—80° durchgeführt. Der entstandene braune Niederschlag wird filtriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei noch eine gewisse Menge dieses Niederschlages entsteht. Das so erhaltene, nicht umkrystallisierte Chlorchinon (2,8 g) schmilzt bei 220—230°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig schied sich die Verbindung in Form von dunkel orangegold gefärbten, flachen Nadeln aus, Schmelzpunkt 243—244°.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1255 g Subst.: 0,0720 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$ Ber. Cl 14,60 Gef. Cl 14,18

III. 2-Chlor-phenanthren-hydrochinon

2 g 2-Chlor-phenanthrenchinon, das bei 242—244° schmilzt, werden in 25 ccm Alkohol aufgelöst und in die Lösung bei 70—75° 1,5 Stunden lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung in 250 ccm kaltes Wasser gegossen, dabei scheidet sich ein farbloser Niederschlag, das 2-Chlor-hydrochinon, ab. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag auf dem Trichter im Kohlendioxydstrom getrocknet. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt mit dem Schmelzpunkt 142—145° 1,6 g oder 80% d. Th.

Für die Analyse wird die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert, das 1—2 Tropfen Phenylhydrazin enthält. Die rot gefärbte Lösung wird mit etwas Kohle gekocht, filtriert, die ausgeschiedenen Krystalle zuerst mit einem Gemisch von Toluol und Petroläther (1 : 5) und dann mit reinem Petroläther gewaschen und endlich im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Farblose Nadeln; bringt man sie in der geschlossenen Capillare in den auf 130° erhitzten Schmelzpunktsapparat, so sintern sie unter Dunkelfärbung bei 144—146° und schmelzen bei 147—149°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigsäure, unlöslich in Wasser, Petroläther, Benzin. Beim Stehenlassen an der Luft und in Lösung oxydiert sie sich unter allmählicher Dunkelfärbung.

C- und H-Bestimmung

0,1607 g Subst.: 0,4029 g CO_2, 0,0516 g H_2O.

$C_{14}H_9O_2Cl$ Ber. C 68,85 H 3,69 Gef. C 68,38 H 3,59

IV. 4-Chlor-phenanthrenchinon

3 g 4-Amino-chinon werden in 20 ccm Schwefelsäure (d = 1,84) + 18 ccm Wasser aufgelöst, diazotiert und die Diazolösung mit einer Lösung von 6 g CuCl in 40 ccm Salzsäure (d = 1,18) zersetzt. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt 2,9 g. Das Chlorchinon wird mehrfach aus Alkohol (zuerst aus 75%, dann aus reinem) umkrystallisiert und dann in Form von orangefarbigen Nadeln erhalten; Schmp. 162—163°; löslich in Aceton, Essigsäure und Schwefelsäure.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1053 g Subst.: 0,0619 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$ Ber. Cl 14,6 Gef. Cl 14,55

V. 4-Chlor-phenanthren-hydrochinon

Die Lösung von 1 g 4-Chlorchinon (Schmp. 160—162°) in 25 ccm Alkohol wird mit Schwefeldioxyd unter den für das 2-Chlor-derivat beschriebenen Bedingungen reduziert. Die erhaltene Lösung des Hydrochinons wird mit Kohle zum Sieden erhitzt, filtriert und von neuem unter Durchleiten von SO_2 aufgekocht. Die heiße Lösung wird mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann rasch in einer

Eis–Kochsalzmischung abgekühlt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wird die Substanz in Form von farblosen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen in der geschlossenen Capillare bei 100° dunkel färben, sintern, indem sie sich bei 168—170° zersetzen, und bei 171—172° schmelzen. Ausbeute 0,7 g, 70% d. Th.

4-Chlor-hydrochinon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. Es oxydiert sich leicht beim Aufbewahren an der Luft und in Lösungen und färbt sich dabei allmählich dunkel.

0,1491 g Subst.: 0,3755 g CO_2, 0,0505 g H_2O.

$C_{14}H_9O_2Cl$ Ber. C 68,85 H 3,69 Gef. C 68,68 H 3,79

VI. 2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren

2,53 g 2-Nitro-phenanthrenchinon werden in 75 ccm Amylalkohol suspendiert und zur heißen Suspension portionenweise 1,1 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, wird zum Sieden erhitzt und die erhaltene weinrote Lösung des 9,10-Dioxy-2-nitro-phenanthrens dann auf +5° abgekühlt. Es werden 15 ccm Amylalkohol und dann eine ätherische Diazomethanlösung zugesetzt, wobei man etwas mehr, als theoretisch notwendig ist, verwendet. Der Zusatz des Diazomethans zur Lösung des Dioxy-derivates erfolgt unter Eiskühlung; dabei bemerkt man eine Stickstoffentwicklung, und zum Schluß hat sich die Reaktionsflüssigkeit orangegelb gefärbt. Man läßt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, filtriert von ein wenig ausgeschiedenem Nitrochinon ab und engt das Filtrat im Vakuum auf 20—25 ccm ein. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Lösung langsam ein hellgelber Niederschlag von Dimethoxy-nitro-phenanthren (1,45 g) ab. Man saugt ab, wäscht mit ein wenig Amylalkohol und dann mit Petroläther. Schmelzpunkt des rohen Produktes: sintert bei 117—119° und schmilzt bei 119—123°. Beim weiteren Einengen der Mutterlauge scheidet sich noch eine gewisse Menge Nitroprodukt aus.

Kleine, hellgelb gefärbte Nadeln aus Alkohol, die bei 125,5—126° sintern und bei 126—127° schmelzen; löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck

0,0986 g Subst.: Verbrauch an n/10-$Na_2S_2O_3$ 41,66 ccm.

$C_{12}H_7O_2N(OCH_3)_2$ Ber. $-OCH_3$ 21,91 Gef. $-OCH_3$ 21,83

N-Bestimmung (Mikro-Dumas)

5,9508 mg Subst.: 0,283 ccm N (28°, 743 mm).

Ber. N 4,95 Gef. N 5,35

VII. 2-Amino-9,10-dimethoxy-phenanthren-chlorhydrat

5 g 2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren werden in 450 ccm Äthylalkohol gelöst und allmählich mit 150 g 4% Natriumamalgam im Verlaufe von 1,5 Stunden reduziert. Die Reduktion wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade (65—70°), gutem Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd durchgeführt. Nach beendigtem Amalgamzusatz wird noch eine Stunde lang gerührt und CO_2 durchgeleitet, wobei die Temperatur bis zum Sieden des Alkohols gesteigert wird. Die heiße Lösung wird vom Natriumbicarbonat abgesaugt, der Rückstand mit warmem Alkohol gewaschen und das Filtrat auf 30 ccm eingedampft. Dann werden 50 ccm Wasser zugesetzt und mit Salzsäure kongosauer gemacht. Es wird mit Kohle zum Sieden erhitzt, abfiltriert und aus dem Filtrat das salzsaure Amin durch Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Säure ausgefällt.

Farblose, plättchenförmige Krystalle, die einen Stich ins Braune haben: Ausbeute 4,2 g; beim Umkrystallisieren aus 2-prozent. Salzsäure erhält man farblose Nadeln (3,6 g), die in der geschlossenen Capillare, wenn sie in den auf 230° erhitzten Apparat eingeführt werden, bei 257—258° u. Zers. schmelzen.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1298 g Subst.: 0,0640 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 12,24 Gef. Cl 12,19

Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas)

4,4372 mg Subst.: 0,211 ccm N (21°, 757 mm).

Ber. N 4,84 Gef. N 5,40

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn)

Über die Verwendung der Pseudo-nitrosite propenylhaltiger Phenol-äther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propanolen. Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen

II. Mitteilung[1]):

Isoeugenolderivate

Von **V. Bruckner** und **A. Krámli**

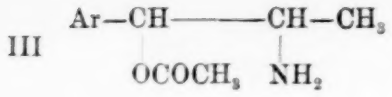
(Eingegangen am 22. Juli 1935)

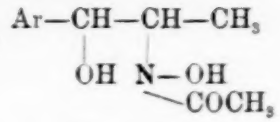
Vor kurzem konnte der eine von uns[2]) zeigen, daß die Pseudonitrosite des Isosafrols und Methyl-isoeugenols leicht in die Acetate der entsprechenden α-arylierten β-Nitro-propanole (I) überzuführen waren. Die Nitro-propanole ließen sich auf elektrolytischem Wege zu den entsprechenden Hydroxylamino-(II) und Aminoderivaten (III) reduzieren, die nur in Form ihrer Chlorhydrate beständig sind. Werden sie aus letzteren in Freiheit gesetzt, so erfolgt eine Acylverschiebung von O zu N, die zu den Derivaten IV und V führt. — Während die Darstellung der entacetylierten Hydroxylaminoderivate (VI) — besonders wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Alkalien[2]) — einstweilen nicht gelang, ließen sich die entacetylierten Aminoderivate (VII) leicht fassen.

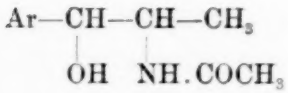
I $Ar-\overset{\alpha}{C}H(OCOCH_3)-\overset{\beta}{C}H(NO_2)-CH_3$ II $Ar-CH(OCOCH_3)-CH(NHOH)-CH_3$

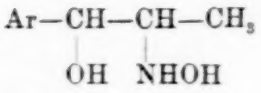
[1]) I. Mitteilung: V. Bruckner, Ann. Chem. **518**, 226 (1935).

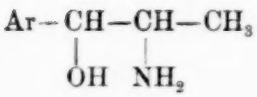
[2]) V. Bruckner, dies. Journ. **142**, 301 (1935).

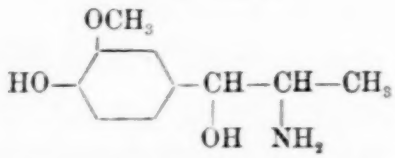
III 

IV 

V 

VI 

VII 

VIII 

Wir setzten uns das Ziel, zu diesen Untersuchungen auch das Isoeugenol heranzuziehen. Dies schien uns besonders vom präparativen Standpunkt empfehlenswert, da wir dadurch leicht ein phenol-hydroxyl-haltiges Ephedrinderivat, das p-Oxy-m-methoxy-nor-ephedrin (VIII), aufzubauen gedachten. Da nun das Isoeugenol selbst wegen seiner Sensibilität nicht in das Pseudo-nitrosit überführt werden konnte, bedienten wir uns als Ausgangssubstanz des Isoeugenol-acetats.

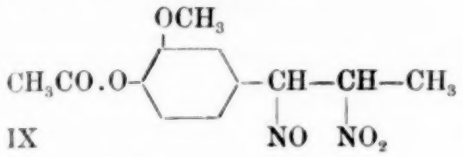
Letzteres konnte durch das a. a. O.[3]) angegebene Verfahren in recht befriedigender Ausbeute in das Pseudo-nitrosit (IX)[4]) übergeführt werden. Ganz glatt verlief auch die Umwandlung des Pseudo-nitrosits in das Acetat des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-nitro-propanols (I; Ar = p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl-). Beide Acetylgruppen der letzteren Verbindung sind recht locker gebunden; schüttelt man nämlich die Substanz mit verdünnter, alkoholisch-wäßriger Kalilauge, so entsteht eine intensiv rote Lösung, aus der sich nach dem Ansäuern — das einen plötzlichen Farbenumschlag ins Hellgelbe verursacht — β-Nitro-isoeugenol (X) ausscheidet; letzteres konnte auch durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Pseudo-nitrosit gewonnen werden[5]). Es wurde schon bei der analogen Bildungsart des ähnlich gebauten β-Nitro-

[3]) V. Bruckner, dies. Journ. **138**, 268 (1933); Ann. Chem. **518**, 235, 241 (1935).

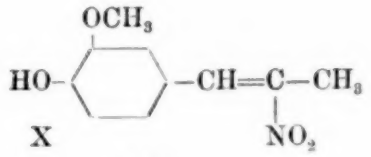
[4]) Einfachheitshalber wurde das monomere Produkt formuliert. Über den dimeren Aufbau der krystallinen Pseudo-nitrosite vgl. O. v. Piloty, Ber. **35**, 3090 (1902); H. Wieland, Ann. Chem. **328**, 154 (1903); **329**, 225 (1903); Ber. **36**, 2558 (1903).

[5]) Vgl. O. Wallach, Ann. Chem. **332**, 335 (1904).

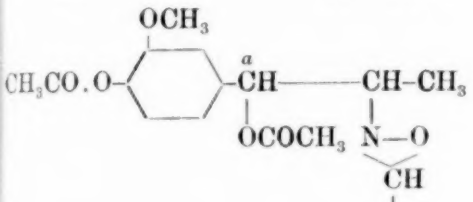
asarons[6]) auf den Mechanismus dieser Reaktion, die zugleich konstitutionsbeweisend für Verbindungen vom Typ I ist, hingewiesen. Beim Isoeugenolderivat gesellt sich diesem Vorgang selbstredend auch noch die hydrolytische Spaltung der p-ständigen Acetoxygruppe zu.



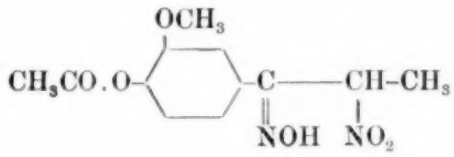
IX



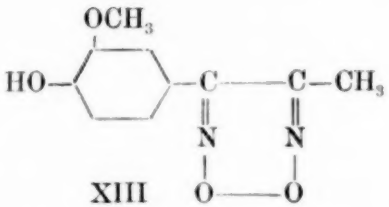
X



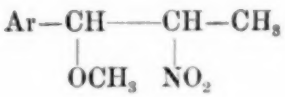
XI



XII



XIII



XIV

Die Reduktion des Nitro-propanol-derivates I[7]) wurde auf elektrochemischem Weg (Bleikathode) durchgeführt. Von der Strommenge, Stromdichte und Temperatur abhängend, konnte die Reduktion derart geregelt werden, daß entweder vorwiegend das Hydroxylamino- oder das Aminoderivat gewonnen wurde. Aus dem mit Natriumacetat abgestumpften bzw. sodaalkalisch gemachten Katholyt wurden beide Reduktionsprodukte als N-Acetylderivate (IV, V)[7]) isoliert. Die Verschiebung des Acetyls von O zu N erfolgt also ebenso, wie bei den analogen Derivaten des Isosafrols und Methyl-isoeugenols. Desgleichen konnte durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auch die Rückwanderung des Acetyls bewirkt werden; die O-Acetylderivate (II, III)[7]) ließen sich als Chlorhydrate fassen. Macht man ihre wäßrigen Lösungen sodaalkalisch, so werden wiederum die N-Acetylderivate zurückgebildet. Wir können auf die Er-

[6]) V. Bruckner, dies. Journ. **138**, 270 (1933).
[7]) Ar = p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl.

örterung der Konstitutionsbeweise für Verbindungen II—V[7]) hier verzichten, da sie Analoga der entsprechenden Isosafrol- und Methyl-isoeugenol-derivate — deren Konstitution schon früher sichergestellt wurde[1]) — verkörpern. Übrigens erhellt die Lage des Acetyls aus Eigenschaften der Verbindungen, die sehr leicht zu beobachten sind (z. B. Löslichkeitsverhältnisse in Säuren und Alkalien, Reduktionsvermögen) und die im Versuchsteil an entsprechenden Stellen angeführt wurden.

Wir konnten feststellen, daß die Acylwanderung von O zu N beim Hydroxylaminoderivat II[7]) im strengen Sinne des Wortes nicht augenblicklich vor sich geht und somit die Darstellung verschiedener Nitrone ebenso gelingt, wie dies bei den analogen Derivaten des Isosafrols und Methyl-isoeugenols der Fall war[8]). Läßt man nämlich auf die wäßrige Lösung des Chlorhydrats von II[7]) in Gegenwart eines fein verteilten Aldehyds Soda einwirken, so setzt sich die in Freiheit gesetzte Hydroxylaminobase — noch bevor eine Acylverschiebung von O zu N stattfinden könnte — mit dem Aldehyd zum entsprechenden Nitron (XI) um. Es wurde a. a. O.[8]) gezeigt, daß die Haftfestigkeit der α-ständigen Acetylgruppe dieser Nitrone besonders durch die Substituenten des α-ständigen Aryls, ferner durch die Eigenart des an den Nitronring gekuppelten Restes (R) stark beeinflußt wird. So wird z. B. bei den Nitronen, die sich vom Methyl-isoeugenol ableiten ließen, die Acetylgruppe fallweise (R = Phenyl-, 3,4-Dimethoxy-phenyl-, 2-Oxy-phenyl) derart aufgelockert, daß sie sich schon durch Einwirkung des schwachen Sodaüberschusses, der bei der Nitronbereitung gebraucht wird, abspaltet; die Reduktion solcher desacetylierten Nitrone führte zu Ephedrinabkömmlingen. Beim Derivat des Isoeugenol-acetats (XI) scheint die α-ständige Acetylgruppe verhältnismäßig ebenso fest gebunden zu sein, wie bei den analogen Isosafrolderivaten, denn bei der Nitronbildung blieben die acetylierten Produkte stets (R = H-, Phenyl-, 3-Nitrophenyl-) erhalten.

Die Entacetylierung von Verbindung V[7]) ließ sich bei mäßiger Temperatur mit verdünnter Salzsäure leicht durch-

[8]) V. Bruckner u. A. Krámli, Arch. Pharm. 273 (1935) im Druck befindlich.

führen. Auf diese Weise konnte das krystalline Chlorhydrat des α-(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)-β-amino-propanols[9]) (VIII) in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

Schließlich sei noch kurz der Umwandlung gedacht, die das Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats durch siedendes Methanol bzw. salzsäurehaltiges Methanol erleidet. Den Pseudonitrositen des Isosafrols und Methyl-isoeugenols gleich[10]), jedoch viel leichter und schneller, wird auch das Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats durch Kochen mit Methanol vorerst monomerisiert (IX) und darauffolgend tautomer umgelagert; die Entstehung des Nitro-propanol-methyläthers (XIV)[7]) konnte nicht beobachtet werden. Das bei der tautomeren Umlagerung entstandene Nitroxim (XII), das als krystallines Produkt gefaßt werden konnte, ist in wäßrigen Alkalien sehr leicht löslich; erwartungsgemäß liefert seine alkalische Lösung nach dem Ansäuern das entsprechende Glyoxim-peroxyd (XIII).

Die Tautomerisierungstendenz der Verbindung IX macht sich auch bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Methanol geltend. Es wird nicht — wie beim analogen Asaron- und Methyl-isoeugenol-derivat — der Nitro-propanol-methyläther gebildet XIV), sondern Glyoxim-peroxyd (XIII). Daraus kann man nun den Schluß ziehen, daß sich die tautomerisierende Wirkung des salzsäurehaltigen Methanols nicht nur auf die α-ständige Nitrosogruppe, sondern auch auf die benachbarte Nitrogruppe erstreckt; es entstünde also primär die Säureform des Nitroxims XII, die durch intramolekulare Wasserabspaltung und eine durch Einwirkung der Salzsäure bewirkte Entacetylierung in Verbindung XIV übergehen würde.

Beschreibung der Versuche*)

Isoeugenol-acetat[11]) wurde durch ein etwas modifiziertes Verfahren gewonnen. 15 g wasserfreies Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid und 10 g Isoeugenol wurden in einer Por-

[9]) Ob die Konstitution dieses Nor-ephedrinderivates dem Typ des Ephedrins, oder dem des ψ-Ephedrins angehört, wurde einstweilen nicht untersucht.

[10]) V. Bruckner u. E. Vinkler, dies Journ. [2] 142, 277 (1935).

*) Teilweise mitbearbeitet von L. A. Weil.

[11]) Vgl. die Darstellung von F. Tiemann, Ber. 24, 2873 (1891).

zellanschale zu einem Brei verrührt. Die sich von selbst auf 60—70° erwärmende Masse erstarrte bald. Man ließ 24 Stunden im Exsiccator stehen, versetzte mit 50 ccm Wasser und ließ weitere 24 Stunden stehen. Das scharf abgesaugte, mit Wasser wiederholt gewaschene, trockne Rohprodukt wog 12 g (95,5% d. Th.). Aus Alkohol farblose, große Prismen vom Schmp. 79°.

Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats (IX)[4]. 30 g Isoeugenol-acetat wurden fein zerrieben, in 100 ccm Äther aufgeschlämmt (teilweise Lösung) und — wie a. a. O.[12]) beschrieben wurde — der Nitrositbildung unterworfen. Das analysenreine „Rohprodukt" wurde in einer Ausbeute von 73% gewonnen. Schneeweißes Krystallpulver. Schmp. 128° unter Zers. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In warmem Chloroform mit grünlicher Farbe löslich.

4,580 mg Subst.: 8,575 mg CO_2, 2,195 mg H_2O.

$[C_{12}H_{14}O_6N_2]_2$ Ber. C 51,05 H 5,00 Gef. C 51,06 H 5,36

Acetat des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-nitro-propanols (I)[7]. Eine Aufschlämmung von 10 g Pseudonitrosit in 30 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit wenig konz. Schwefelsäure in üblicher Weise[1]) umgesetzt, die gewonnene hellbraune Lösung in 150 ccm Wasser gegossen und das Gemisch bis zur Erstarrung des Acetats kräftig turbiniert. Das trockne Rohprodukt wurde mit kaltem Äther digeriert, wobei der größte Teil der Verunreinigungen herausgelöst werden konnte. Man erhielt auf diese Weise in 68-prozent. Ausbeute ein fast farbloses Rohprodukt, das aus Methanol in langen, farblosen Nadeln krystallisiert. Schmp. 120°.

4,680 mg Subst.: 9,240 mg CO_2, 2,295 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_7N$ Ber. C 54,00 H 5,50 Gef. C 53,84 H 5,49

β-Nitro-isoeugenol (X). a) 1—2 g des Acetats wurden mit 10-prozent. wäßrig-alkoholischer Kalilauge solange geschüttelt, bis die Substanz vollständig in Lösung ging. Die erhaltene blutrote Lösung wurde angesäuert, wobei die Farbe sofort ins Hellgelbe umschlug und nach einigem Stehen β-Nitro-isoeugenol zur krystallinen Ausscheidung gelangte. Aus Al-

[12]) V. Bruckner, dies. Journ. 138, 270 (1933), vgl. auch die unter Fußnote [1]) angeführte Arbeit.

kohol lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Die Substanz zeigt mit dem nach Verfahren b) gewonnenen Produkt vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

5,070 mg Subst.: 10,665 mg CO_2, 2,440 mg H_2O.

$C_{10}H_{11}O_4N$ Ber. C 57,40 H 5,30 Gef. C 57,37 H 5,38

b) 10 g Pseudo-nitrosit wurden bei Zimmertemperatur in 8-prozent. alkoholischer Kalilauge gelöst und die so gewonnene rote Lösung angesäuert. Nach längerem Stehen schied aus der nunmehr hellgelben Lösung das krystalline Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Sehr leicht löslich in wäßrigen Alkalien (Phenolhydroxyl).

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol (IV)[7]. 20 g der fein zerriebenen Nitroverbindung I[7] wurden in einem Gemisch von 130 ccm Eisessig, 270 ccm Alkohol und 15 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt (teilweise Lösung) und — wie a. a. O.[13]) beschrieben wurde — der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Stromdichte 0,03 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Temperatur 25—30°. Angewandte Strommenge: das 1,4-fache der theoretischen. Die Verarbeitung des Katholyts geschah auf a. a. O.[13]) angegebene Weise. Das mit eiskaltem Methanol einmal gewaschene Rohprodukt wog 13,9 g (73% d. Th.). Es konnte aus Methanol oder Essigester umgelöst werden. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 178° unter Zers. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung nur in der Siedehitze. Sie ist in wäßrigen Alkalien sehr leicht, in verdünnter Salzsäure momentan nicht löslich.

4,580 mg Subst.: 9,545 mg CO_2, 2,735 mg H_2O.

$C_{14}H_{19}O_6N$ Ber. C 56,55 H 6,44 Gef. C 56,84 H 6,68

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-chlorhydrat (Chlorhydrat von II)[7]. N→O-Acylverschiebung: 10 g der N-Acetylverbindung IV[7]) wurden bei Zimmertemperatur in 12,3 ccm 10-prozent. methanolischer Salzsäure gelöst. Reibt man die Gefäßwand kurze Zeit, so erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Das in fast quantitativer Ausbeute gewonnene Chlorhydrat ließ sich aus einem Gemisch von Chloroform–Benzin, oder Alkohol–Äther

[13]) V. Bruckner, Ann. Chem. 518, 236 (1935).

umlösen. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 165—168° unter Zers. Spielend leicht löslich in Wasser; die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte energisch.

3,005 mg Subst.: 5,580 mg CO_2, 1,680 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_6NCl$ Ber. C 50,37 H 6,04 Gef. C 50,64 H 6,24

O → N-Acylverschiebung: Eine wäßrige Lösung von 1 g des Chlorhydrats wurde schwach sodaalkalisch gemacht und die fast sofort ausgeschiedene N-Acetylverbindung (IV)[7]) aus Alkohol umgelöst. Schmp. 178° unter Zers. Identisch mit Verbindung IV[7]).

Methylen-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans[14]) (XI: R=H—). Eine konz. wäßrige Lösung von 2 g des Chlorhydrats der Verbindung II[7]) wurde im Überschuß mit 40-prozent. Formalin versetzt und unter stetem Schütteln schwach sodaalkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Produkt wurde aus Methanol umgelöst. Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 161° bis 162°. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht merklich.

5,200 mg Subst.: 11,130 mg CO_2, 2,900 mg H_2O.

$C_{15}H_{19}O_6N$ Ber. C 58,23 H 6,19 Gef. C 58,37 H 6,24

Benzyliden-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans (XI; R = Phenyl-) wurde aus 3 g Chlorhydrat der Verbindung II[7]) mittels 1,5 g Benzaldehyd in derselben Weise gewonnen, wie das Methylen-nitron. Aus Benzol–Ligroin farblose Mikroprismen vom Schmp. 144°.

4,960 mg Subst.: 11,925 mg CO_2, 2,655 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_6N$ Ber. C 65,46 H 6,02 Gef. C 65,53 H 5,99

m-Nitro-benzyliden-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans (XI; R = m-Nitro-phenyl-) wurde auf oben beschriebene Weise aus 2,5 g Chlorhydrat der Verbindung II[7]) und 1 g m-Nitro-benzaldehyd gewonnen. Aus Alkohol gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 204°.

4,175 mg Subst.: 8,995 mg CO_2, 2,030 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8N_2$ Ber. C 58,63 H 5,16 Gef. C 58,62 H 5,44

[14]) Zur Nomenklatur vgl. die unter Fußnote 8 angeführte Arbeit.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-*β*-(acetyl-amino)-propanol (V)[7]. 20 g der Nitroverbindung I[7]) wurden in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig, 200 ccm Alkohol und 13 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt und — wie a. a. O.[13]) beschrieben — der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Nach Durchleiten der berechneten Strommenge wurde das Katholyt mit 7 ccm konz. Salzsäure nochmals angesäuert. Stromdichte 0,07 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Angewandte Strommenge das 2—2,5-fache der theoretischen. Temperatur 45—50°. Es ist tunlichst darauf zu achten, daß die Kathodenfläche aus chemisch reinem Blei (Überzug aus Elektrolytblei)[13]) bestehe; entgegengesetzten Falles gelingt die Reduktion nur bis zur Hydroxylaminostufe!

Die Aufarbeitung des Katholyts geschah im großen und ganzen so wie bei den analogen Isosafrol- und Methyl-isoeugenolderivaten beschrieben wurde, nur fällt hier das Acylamin aus dem bei Unterdruck eingeengten Katholyt nach dem Alkalischmachen zum größten Teil schon in krystalliner Form aus. Das schneeweiße Rohprodukt lieferte aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Es ist in verdünnter Salzsäure nicht augenblicklich löslich.

4,860 mg Subst.: 10,650 mg CO_2, 2,945 mg H_2O.

$C_{14}H_{19}O_5N$ Ber. C 59,75 H 6,81 Gef. C 59,76 H 6,78

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-*α*-acetoxy-*β*-amino-propan-chlorhydrat (Chlorhydrat von III)[7]). N → O-Acylverschiebung: Eine Lösung von 1 g der N-Acetylverbindung V[7]) in 40 ccm Aceton wurde in 24-stündigen Zeitabständen mit dreimal je 1,2 ccm n-Salzsäure versetzt. Man ließ weitere 2 Tage stehen und dampfte die Lösung bei Zimmertemperatur bis auf 4 ccm ein. Die Ausscheidung des Chlorhydrats setzt schon während des Einengens ein. Das so gewonnene fast analysenreine Rohprodukt, das 2 Mol. Krystallwasser enthält, wog 0,7 g. Farblose Nadeln, die bei 192° — nach vorangehender Wasserabgabe bei 100—110° — schmelzen. Zur Analyse wurde das Produkt aus Alkohol–Äther umgelöst und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 115° getrocknet. Es schmolz scharf bei 192°. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

3,072, 4,752 mg Subst.: 5,983, 9,255 mg CO_2, 1,803, 2,788 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_5NCl$ Ber. C 52,89 H 6,34 Gef. C 53,11, 53,17 H 6,57, 6,56

O → N-Acylverschiebung: Eine konz. wäßrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit gesättigter Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Die Ausscheidung der N-Acetylverbindung setzt schon nach einigen Sekunden ein. Die mit Wasser gewaschene Rohsubstanz wurde aus Methanol einmal umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Identisch mit Verbindung V[7]).

α-(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (Chlorhydrat von VIII). 2 g der N-Acetylverbindung V[7]) wurden mit 20 ccm 2 n-Salzsäure übergossen und das zeitweise durchgeschüttelte Gemisch 4—5 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die Substanz löste sich schon nach 2—3 tägigem Stehen vollkommen auf. Die Lösung wurde im Vakuum bei höchstens 35° eingeengt, wobei sich das Chlorhydrat in kleinen Prismen ausschied. Die so gewonnene Substanz ist fast analysenrein; darauf lassen außer dem scharfen Schmelzpunkt von 176° die unten angeführten Analysendaten der mit wenig absolutem Alkohol gewaschenen, über Chlorcalcium im Vakuum getrockneten „Rohsubstanz" schließen:

5,845 mg Subst.: 10,925 mg CO_2, 3,605 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3NCl$ Ber. C 51,37 H 6,90 Gef. C 50,95 H 6,90

Ein vollständig analysenreines Produkt konnte durch einmaliges Umlösen aus wenig Alkohol gewonnen werden:

5,400, 5,710 mg Subst.: 10,235, 10,780 mg CO_2, 3,380, 3,625 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3NCl$ Ber. C 51,37 H 6,90 Gef. 51,69, 51,49 H 7,00, 7,10

Oxim des α-Keto-β-nitro-dihydro-isoeugenol-acetats (XII). Tautomere Umlagerung des Isoeugenol-acetat-pseudo-nitrosits: 8,5 g des Pseudo-nitrosits wurden fein gepulvert und portionsweise in 120 ccm lebhaft siedendem Methanol gelöst. Der Regel nach wird man mit dieser Operation binnen $^1/_2$ Stunde fertig. Die schwach gelbe Lösung wurde bei Unterdruck eingedampft und der ölige Rückstand aus Benzol krystallisiert. Schwach gelbliche kleine Prismen, die bei 134—136° u. Zers. schmelzen.

4,540 mg Subst.: 8,520 mg CO_2, 2,030 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ Ber. C 51,05 H 5,00 Gef. C 51,18 H 5,00

Die Substanz löst sich in wäßrigen Alkalien mit roter Farbe spielend leicht auf; säuert man die Lösung an, so scheidet sich das entacetylierte Glyoxim-peroxyd (vgl. unten) aus.

α,β-Diketo-dihydro-isoeugenol-glyoxim-peroxyd (XIII). a) 1 g des Nitroxims XII wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung nach einigem Stehen angesäuert. Das in schmutzig gelben Flocken ausgeschiedene Glyoximperoxyd wurde aus Alkohol umgelöst. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 179°. Mit gelber Farbe löslich in wäßrigen Ätzalkalien, unlöslich in Sodalösung.

b) Eine Aufschlämmung von 5 g Isoeugenol-acetat-pseudonitrosit in 50 ccm 1,5-prozent. methanolischer Salzsäure wurde solange in ein 50°-iges Wasserbad getaucht, bis der größte Teil der Substanz gelöst war. Man goß das methanolische Filtrat in Wasser; die ölige Ausscheidung erstarrte bald. Das Produkt wurde aus Alkohol wiederholt umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 179°. Eine Mischprobe mit dem nach a) gewonnenen Produkt ergab keine Schmelzpunktsdepression.

5,180 mg Subst.: 10,265 mg CO_2, 2,170 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 54,03 H 4,54 Gef. C 54,05 H 4,68

Mitteilung aus dem anorgan. und elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über die Anwendung der Auftau-Schmelzmethode auf anorganische binäre Systeme

Von **A. Benrath, P. Hartung** und **M. Wilden**

Mit 20 Figuren

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

Die Frage, ob man kongruente Schmelzen von Salzhydraten als Schmelzen des unzersetzten Komplexes auffassen kann, oder ob man annehmen muß, daß sich aus dem Hydrat Wasser abspaltet, so daß das Salz „in seinem Krystallwasser" schmilzt, ist noch nicht entschieden. Eine Erklärung wurde mit Hilfe der Erscheinungen versucht, die bei dem Schmelzen und Krystallisieren binärer Gemische auftreten. Dabei wurde die von A. Benrath[1]) angegebene und von H. Rheinboldt[2]) und seinen Schülern systematisch durchgebildete Auftau-Schmelzmethode benutzt. Zur Untersuchung kamen Hydrate der Nitrate und der Perchlorate von Vitriolbildnern, Ammoniumnitrat und Silbernitrat. Bei der Ausführung der Versuche ist es von Wichtigkeit, die Schmelzröhrchen zuzuschmelzen, damit kein Wasser entweichen kann.

1. Nitrate

Aus den binären Schmelzen der Hexahydrate der Nitrate von Kobalt, Nickel, Magnesium und Mangan scheiden sich Mischkrystalle in allen Verhältnissen aus (Figg. 1 und 2). Das Hexahydrat des Zinknitrats verhält sich anders. Es bildet mit den anderen Hexahydraten Mischkrystalle mit Mischungslücken.

[1]) A. Benrath, dies. Journ. **87**, 420 (1913).

[2]) H. Rheinboldt, C. Hennig u. M. Kircheisen, dies. Journ. **111**, 242 (1925).

Die Lage der Eutektika macht das Auftreten zersetzlicher Verbindungen der Zusammensetzung 1:1 sehr wahrscheinlich (Fig. 3).

Diese Beobachtungen geben über die Natur der Schmelzen keinen Aufschluß, da es für die Phasentheorie gleichgültig ist, welche Zusammensetzung die flüssige Phase hat.

Dasselbe gilt für die gemischten Schmelzen der Tetrahydrate des Kobalt- und des Zinknitrats, aus denen sich Mischkrystalle in allen Mischungsverhältnissen ausscheiden (Fig. 4).

Aus den Schmelzen, die ein Hexahydrat und das Tetrahydrat eines Nitrats enthalten, das kein Hexahydrat bildet, scheiden sich die beiden Hydrate in reinem Zustande aus, und es bildet sich ein deutliches Eutektikum. Bei dem untersuchten System $Co(NO_3)_2.6H_2O$—$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ wurde die eutektische Temperatur als Taupunkt tiefer gefunden wie als Schmelzpunkt. Die Abweichung rührt daher, daß das Calciumnitrat dermaßen hygroskopisch ist, daß man selbst bei schnellstem Arbeiten Feuchtigkeit nicht ganz ausschließen kann (Fig. 5).

Völlig anders verhalten sich die Schmelzen, die das Hexa- und das Tetrahydrat desselben Metallnitrats enthalten. Aus ihnen scheidet sich nur das Tetrahydrat aus, und es bildet sich ein Peritektikum. Der Schmelzpunkt des Hexahydrats wird also durch das Tetrahydrat gar nicht oder nur ganz geringfügig[1]) erniedrigt (Fig. 6).

Während sich demnach das Kobaltnitrat-hexahydrat und das Calciumnitrat-tetrahydrat zueinander wie unabhängige Salze verhalten, besteht zwischen dem Hexahydrat des Kobalt- und des Zinknitrats und ihren Tetrahydraten eine deutliche Abhängigkeit. Das Peritektikum läßt sich am leichtesten erklären, wenn man annimmt, daß sich in der Schmelze des Hexahydrats dieses selbst mit dem Tetrahydrat und Wasser im Gleichgewicht befindet. Fällt der peritektische Punkt mit dem Schmelzpunkt zusammen, dann ist die Schmelze an Tetrahydrat gesättigt, liegt er etwas niedriger, wie es bei dem Nickelnitrat[1]) der Fall ist, so ist sie ungesättigt.

Macht man diese Annahme, dann muß in Schmelzen, die neben einem Hexahydrat das Tetrahydrat eines Nitrats ent-

[1]) A. Sieverts u. L. Schreiner, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 219, 105 (1934).

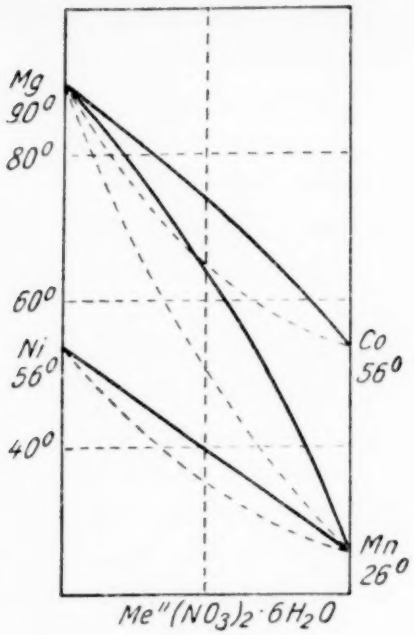


Fig. 1

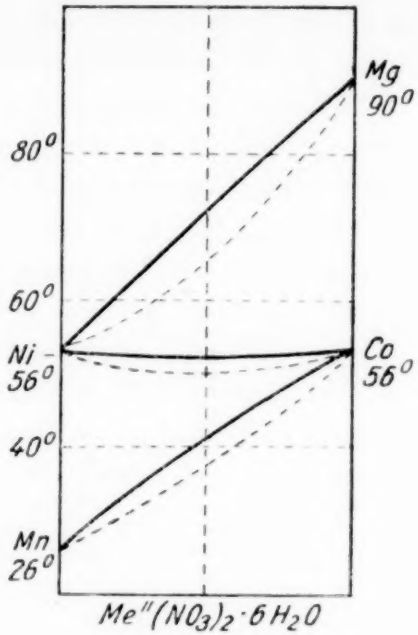


Fig. 2

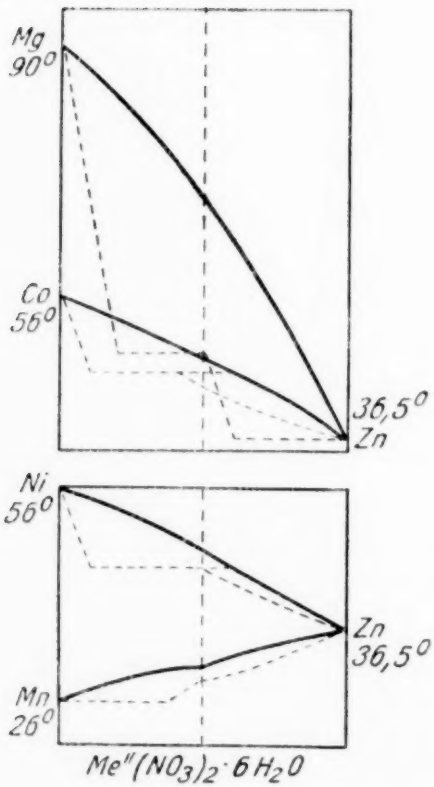


Fig. 3

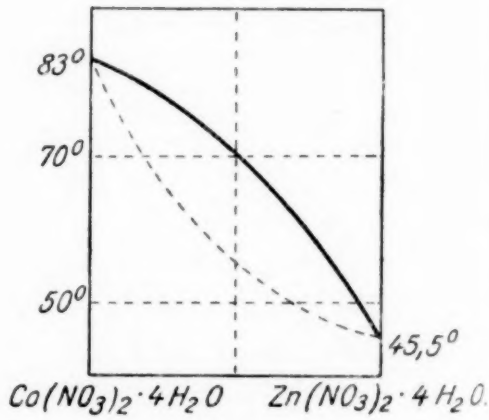


Fig. 4

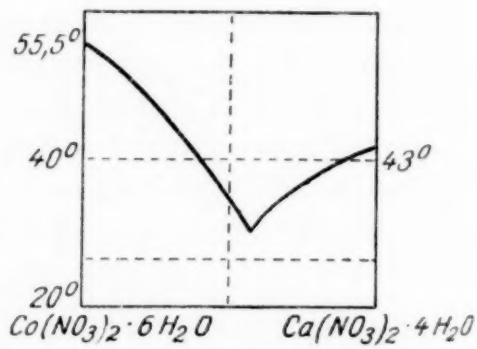


Fig. 5

halten, das auch als Hexahydrat auftreten kann, das freie Wasser sich je nach der Löslichkeit an das eine oder das

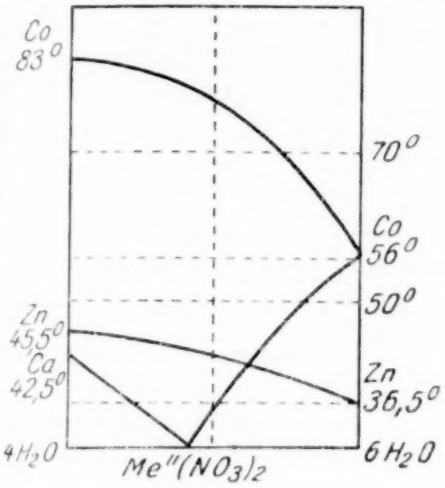


Fig. 6

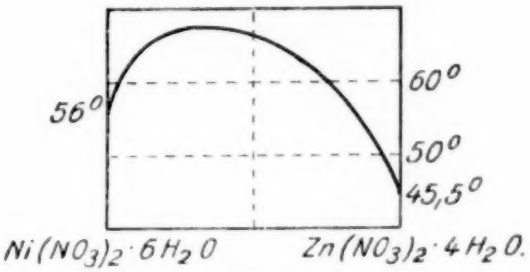


Fig. 7

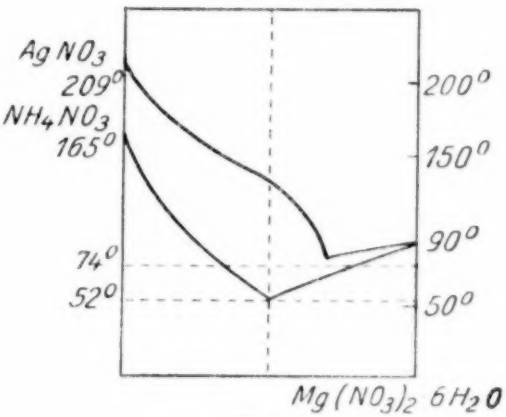


Fig. 9

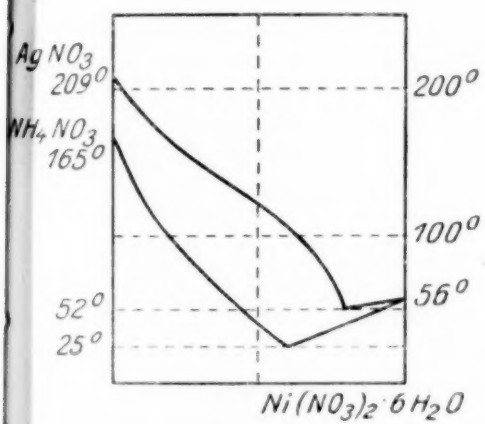


Fig. 8

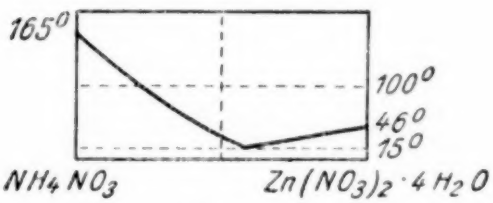


Fig. 10

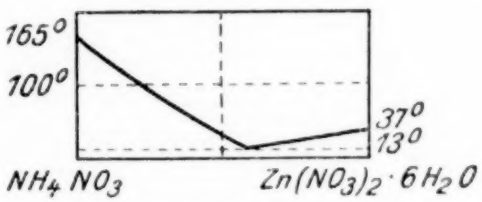


Fig. 11

andere Tetrahydrat anlagern, so daß sich das Gemisch verhält, wie ein reziprokes Salzpaar:

$$Zn(NO_3)_2 . 6\,H_2O + Ni(NO_3)_2 . 4\,H_2O \rightleftarrows Zn(NO_3)_2 . 4\,H_2O + Ni(NO_3)_2 . 6\,H_2O$$

Daß eine solche Beeinflussung stattfindet, erkennt man aus Fig. 7. Die Untersuchung dieser Art reziproker Salzpaare ist noch nicht beendet.

In den Systemen, die neben Nitrathydraten Ammonium- oder Silbernitrat enthalten, treten einfache Eutektika auf. Die Inflexion des Silbernitratastes läßt auf das Bestreben dieses Salzes schließen, mit den anderen Nitraten Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 zu bilden (Figg. 8—11).

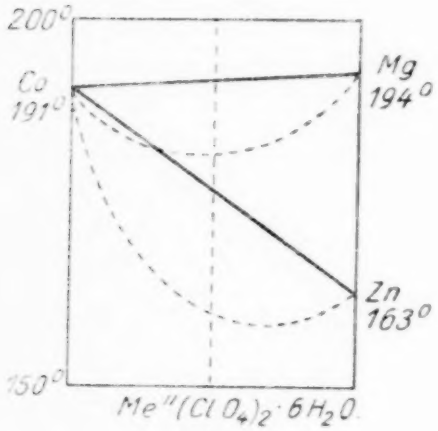


Fig. 12

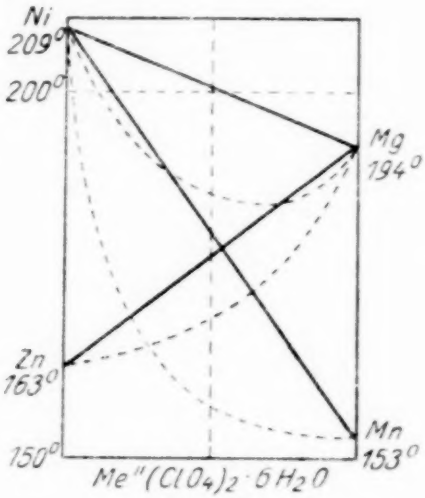


Fig. 13

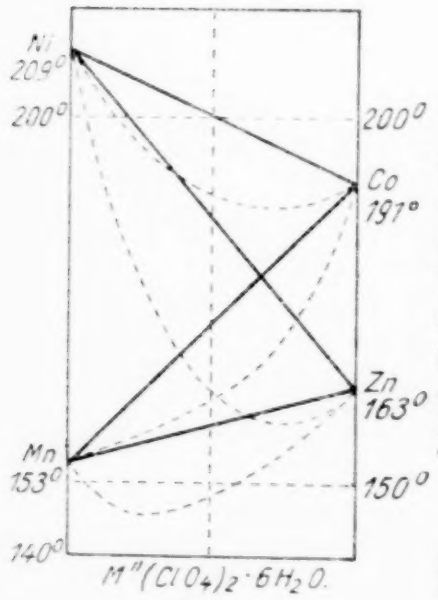


Fig. 14

2. Perchlorate

Die Perchlorate der Vitriolbildner wurden aus den Carbonaten oder den Oxyden hergestellt, indem mit diesen Überchlorsäure gesättigt wurde[1]). Daß Hexahydrate vorlagen, ergab sich aus der Analyse der trockenen Salze. Die Schmelzpunkte aber weichen beträchtlich von denjenigen ab, die Salvadori an-

[1]) R. Salvadori, Gazz. chim. Acta **42**, I, 482 (1912); R. Weinland u. V. Beck, Arch. Pharm. **265**, 366 (1927).

gegeben hat. Wir fanden beim Erhitzen im geschlossenen Rohr folgende Schmelzpunkte:

$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 209°$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 191°$,
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 193°$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 153°$,
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 163°$.

Die Hexahydrate lassen sich über Chlorcalcium trocknen, ohne dabei entwässert zu werden.

Die Hexahydrate bilden miteinander Mischkrystalle in allen Verhältnissen (Figg. 12—14). In den Systemen mit den Hexahydraten der Nitrate treten einfache Eutektika auf (Figg. 15—17).

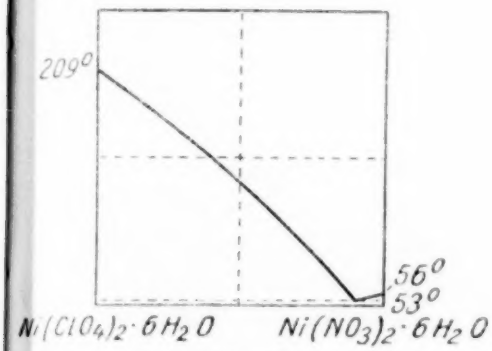


Fig. 15

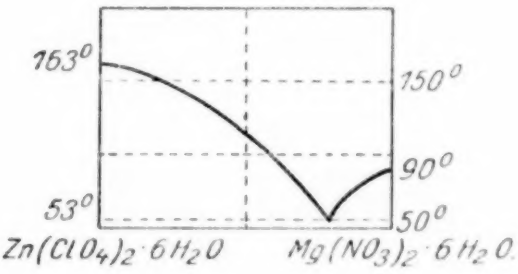


Fig. 16

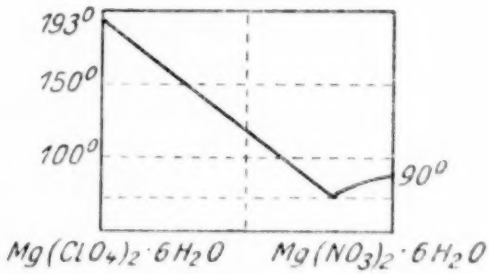


Fig. 17

3. Das reziproke Salzpaar

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O \rightleftarrows Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O + Ni(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$$

Die Randsysteme sind aus Figg. 2, 13, 15, 17 zu ersehen. Fig. 18 gibt das Diagramm des Systems, das bei wechselndem Mischungsverhältnis der Anionen 25% Nickel und 25% Magnesium enthält, Fig. 19 dasjenige, welches 75% Nickel und 25% Magnesium enthält. Figg. 18 und 19 täuschen eine ge-

ringe Mischbarkeit der Salze ineinander vor. Tatsächlich wird der Taupunkt der Mischkrystalle durch Hinzugeben kleiner Mengen eines der beiden fremdionigen Salze so lange herabgesetzt, bis die sich neu bildenden Mischkrystalle die Zusammensetzung erreicht haben, die zu der eutektischen Mischung führt.

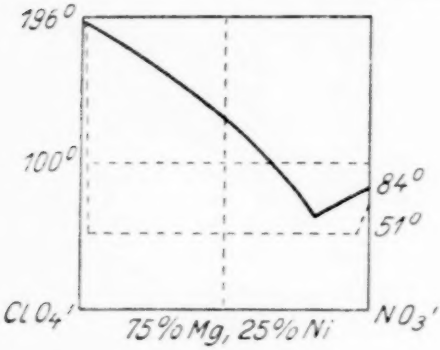


Fig. 18

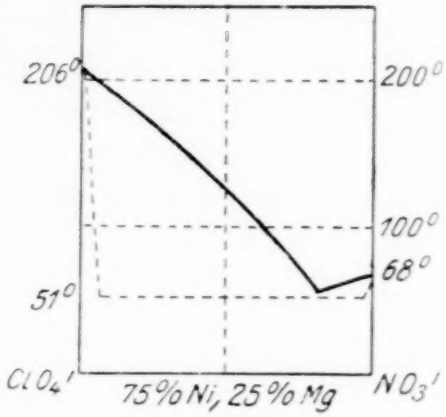


Fig. 19

Das in Quadratkoordinaten aufgetragene Diagramm des reziproken Salzpaares (Fig. 20) besteht aus zwei Feldern, auf deren einem die Mischkrystalle der Perchlorate, auf deren anderem diejenigen der Nitrate beständig sind. Die eutektische Fläche sinkt von der Magnesiumseite her, wo sie bei 73° liegt, auf 50° herab und steigt dann zur Nickelseite langsam auf 53° an. Aus den oben angegebenen Gründen ist diese Fläche von beiden Seiten her etwas eingezogen. Diese Einschnürungen zeigen nicht die gegenseitige Mischbarkeit, sondern nur die Bildung von Mischkrystallen an.

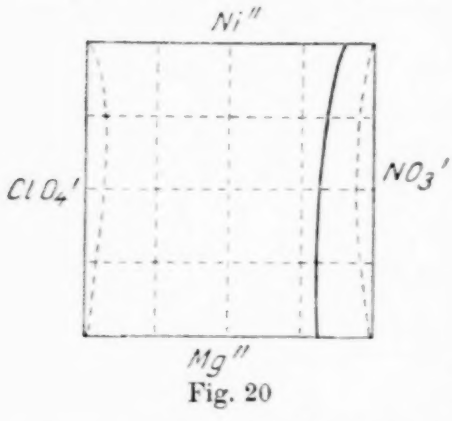


Fig. 20

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Zur Kenntnis der Kondensation von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd

Von **Karl Lauer** und **Masao Horio**

Mit 22 Figuren

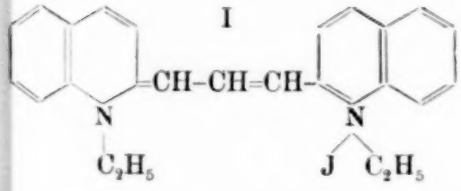
(Eingegangen am 1. August 1935)

Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Chinaldin-jodäthylat entsteht ein Kondensationsprodukt, das unter dem Namen Pinacyanol oder Sensitolrot als einer der wichtigsten Sensibilisierungsfarbstoffe im Handel ist[1].

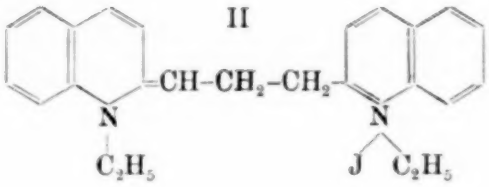
Die Konstitution dieses blauen Farbstoffes wurde in einer großen Zahl von Veröffentlichungen behandelt[2], die heute gültige Formel von W. H. Mills und F. M. Hamer aufgestellt[3] und schließlich von W. König durch eine Synthese höchstwahrscheinlich gemacht[4].

Danach ist das Pinacyanol das 1,1′-Diäthyl-carbocyaninjodid (I). Daneben könnte noch die Formulierung II angenommen werden, gegen die jedoch vor allem die tiefe Farbe spricht, die auf weitgehende Konjugation schließen läßt.

I



II



[1]) D.R.P. 172118, Frdl. 8, 534.

[2]) O. Fischer, dies. Journ. [2] 98, 204 (1920); L. E. Wise u. Mitarb., Journ. Ind. Engin. Chem. 11, 460 (1919); W. Braunholz, Journ. chem. Soc., London 121, 169 (1922).

[3]) Journ. chem. Soc., London 117, 1550 (1920).

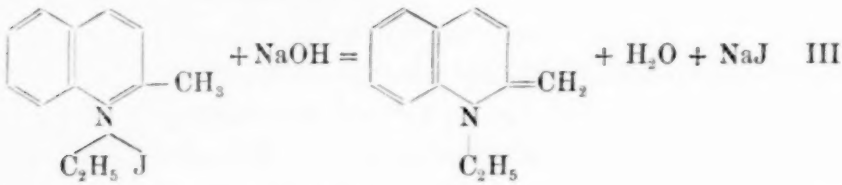
[4]) Ber. 55, 3295 (1922).

Kann somit die Formel des Pinacyanols als gesichert gelten, so ist der eigentliche Verlauf der Kondensation keineswegs sichergestellt. Hierzu kommen die einander widersprechenden Angaben über Ausbeuten und Schmelzpunkt, die man im Schrifttum findet.

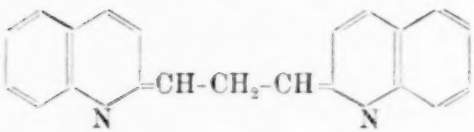
Mills und Hamer formulieren den Reaktionsverlauf schematisch:

$$2\,C_{10}H_9N,\ C_2H_5J + CH_2O = C_{25}H_{25}N_2J + H_2O + HJ + 2\,H.$$

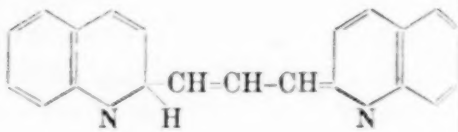
Über den eigentlichen Reaktionsverlauf sprechen sich die Verfasser nicht aus. W. König nimmt auf Grund seiner Versuche und aus Analogieschlüssen an, daß durch Einwirkung des Alkalis auf das Chinaldin-jodäthylat über das α-Chinolanol die Methylenbase (III) entsteht, die sich mit Formaldehyd zu IV bzw. V kondensiert.



III



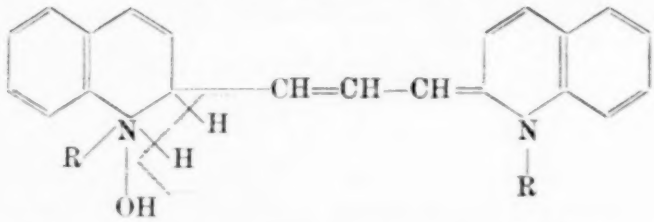
IV



V

Letztere Verbindung ist eine starke Base, die durch Wasser teilweise in VI verwandelt wird, woraus durch Dehydrierung, indem Methylenbase als Wasserstoffacceptor wirksam ist, die nicht hydrierte Base entsteht. Auch diese ist eine starke Base, weshalb durch Ionentausch mit vorhandenem Jodid das schwer lösliche Salz sich bildet, das ausfällt (I).

VI



Für die Technik ist an diesem Reaktionsverlauf vor allem von Interesse, daß die Ausbeute demnach niemals über 50%

d. Th. steigen kann. Damit stimmen auch die meisten Angaben des Schrifttums, soweit sie überhaupt Ausbeuten enthalten, überein. So geben Wise und Mitarbeiter 25—28% d. Th. an, F. M. Hamer[1]) nennt als höchste Ausbeute 21% d. Th., wobei beide Autoren noch betonen, daß diese Ausbeuten erzielt wurden bei Zusatz von Chinolin-jodäthylat, das eine wesentlich bessere Ausbeute hervorrufen soll.

Bevor wir nun an die Bearbeitung der Kondensation selbst herangingen, schien es notwendig, eine einwandfreie Methode auszuarbeiten, die uns die quantitative Bestimmung des reinen Farbstoffs gestattet.

Analysenmethode

Nach den im Schrifttum angegebenen Methoden ist eine einfache Bestimmung des Farbstoffs bzw. der Reinheit von Rohfarbstoffen nicht durchführbar.

a) Umkrystallisieren: Durch Umkrystallisieren der Rohfarbstoffe aus Methyl- oder Äthylalkohol gewinnt man den Reinfarbstoff. Je nach der Reinheit des Rohproduktes erhält man dabei sehr schwankende Ergebnisse, wie dies Tab. I zeigt. Aus stark verunreinigten Präparaten bekommt man auch durch mehrfaches Umkrystallisieren überhaupt nur unter großen Verlusten einen ganz reinen Farbstoff. Dagegen läßt sich aus reineren Produkten bereits durch einmaliges Umkrystallisieren ein sehr reiner Farbstoff gewinnen, doch ist auch hier der Verlust beträchtlich, etwa 25%.

Tabelle I

Umkrystallisation verschieden reiner Farbstoffe

Reinheit des Rohfarbst. %	Lösungsmittel	Ausbeute %	Reinheit des Reinfarbst. %
53	Äthylalkohol	72	96
54	Methylalkohol	76	100
21	„	67	83
8	„	52	34
9	Äthylalkohol	47	19

[1]) Journ. chem. Soc., London **127**, 2796 (1927).

Aus dem Gesagten ergibt sich die technische Bedeutung eines möglichst reinen Rohfarbstoffes, da bei diesem Arbeitsgang ein genügend reiner Farbstoff niemals direkt erhalten wird und man umkrystallisieren muß.

b) Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Pinacyanols ist unscharf und die Angaben im Schrifttum schwanken zwischen 276 und 294°. Wir haben den Schmelzpunkt mehrmals umkrystallisierter Präparate bestimmt und gefunden, daß man je nach den Erhitzungsbedingungen verschiedene Schmelzpunkte findet. In Tab. 2 sind einige unserer Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 2

Schmelzpunkte verschiedener Pinacyanolpräparate

Präparat	Reinheit opt.	Schmp. in °	Erweich.-Punkt in °	Anmerkungen
Pinacyanol M.L.B.	100	286/289	260	langsam erhitzt
desgl. umkryst.	100	286/290	265	schnell „
„ „	100	292/296	260	langsam „
Nr. 2	96	276/277	260	
Nr. 11	54	241/245	—	„ „
		247/249	—	schnell „
Nr. 5	53	252/253	—	
Nr. 6	38	238/245	—	

c) Quantitative Halogenbestimmung. Diese ist zu kompliziert und außerdem nicht eindeutig, da auch die Verunreinigungen Jod enthalten.

d) Colorimetrische Gehaltsbestimmung. Diese ist nicht anwendbar, da die Rohfarbstoffe einen von den reinen, umkrystallisierten Farbstoffen und einem Vergleichsfarbstoff (Pinacyanol M.L.B.) stark verschiedenen Farbton aufweisen.

e) Spektro-photometrische Methode. Stark verdünnte Lösungen des Pinacyanols gehorchen unabhängig von Verunreinigungen dem Beerschen Gesetz, soweit es sich um die Extinktionskoeffizienten bei den Wellenlängen der selektiven Absorptionsbanden handelt.

Damit schien uns eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffes in Rohfarbstoffen gegeben.

Das Pinacyanol zeigt zwei deutliche Absorptionsbanden (Fig. 1) bei 606 $\mu\mu$ (im folgenden *A*-Zacke genannt) und bei 561 $\mu\mu$ (im folgenden *B*-Zacke genannt). Tab. 3 zeigt die

Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei diesen Wellenlängen für einige, Pinacyanol enthaltende Produkte. Die mittels eines Zeissschen Spektrodensographen nach Goldberg gemessenen

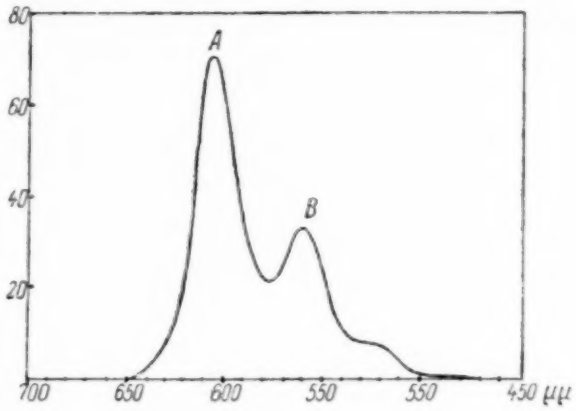


Fig. 1. Extinktionskurve von Pinacyanol
(Alkoholische Lösung, Zacke *A* 606 $\mu\mu$, *B* 561 $\mu\mu$)

Höhen der Zacken sind in Millimeter angegeben. Man erkennt aus den Werten der Tabelle, daß das Verhältnis A/A bzw. B/B konstant und nahe dem theoretischen Wert 2 ist.

Tabelle 3
Gültigkeit des Beerschen Gesetzes

Präparat	Konz. in %	Höhe der Zacken in mm		A/A	B/B	Theor.
		A	*B*			
Pinacyanol M.L.B.	0,0048	70	33	1,89	1,94	2,0
	0,0024	37	17			
Pinacyanol Vers. 6	0,0096	51	23,5	1,96	1,96	2,0
	0,0048	26	12			
Vers. 6 umkr. aus CH_3OH	0,0048	64	29	1,88	1,93	2,0
	0,0024	34	15			
Vers. 8	0,0048	60	26	2,06	2,00	2,0
	0,0024	29	13			

Ermittlung der Reinheit und Ausbeute

Die Kurve wurde mittels eines Zeissschen Spektrodensographs an $4{,}8.10^{-4}$-prozent. (10^{-5} molarer) alkoholischer Lösung bei einer Schichtdicke von 2 cm bestimmt: Die Ordinate zeigt die Extinktion und die Abscisse die Wellenlänge. 1 mm der Extinktionsskala entspricht 0,068 der Extinktion.

Die Konzentration des reinen Pinacyanols ist dann: $C = \frac{A}{E.d}$, worin A die Höhe der Zacke A in Millimeter, E der Extinktionskoeffizient ist.

Als Vergleichspräparat wurde ein Pinacyanol verwendet, dessen Reinheit sich bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr steigerte.

Auch beim Vorhandensein von Verunreinigungen bleibt das Verhältnis der Höhen der Zacken A und B praktisch genügend konstant, so daß sich die grundsätzliche Möglichkeit der spektrophotometrischen Reinheitsbestimmung ergab. In der Tab. 4 haben wir einige Beispiele zusammengestellt, die zeigen, daß das Höhenverhältnis A/B von der Reinheit der verwendeten Farbstoffe weitgehend unabhängig und genügend konstant ist.

Tabelle 4

Konstanz des Höhenverhältnisses A/B für verschieden reine Farbstoffe

Pinacyanol	Konz. in %	Höhe der Zacken in mm		A/B
		A	B	
Rein, umkrystallisiert	0,0048	70	31	2,23
	0,0024	36	16	2,25
M. L. B.	0,0048	70	33	2,12
	0,0024	37	17	2,18
Versuche in H_2O	0,0120	39	17	2,29
	0,0060	19,5	9	2,17
Versuche in CH_3OH	0,0120	15	7	2,14
Versuche in Pyridin	0,0120	16	7,5	2,14
Versuche in Pyridin aus CH_3OH	0,0048	14	6,5	2,15

Da die Höhe der Zacken die Extinktion $E = (e.c) = (\log. J/J)$ bei deren Wellenlängen ist, zeigt das Verhältnis der Extinktionen zweier Lösungen direkt das Verhältnis der beiden Konzentrationen an. Alle unsere Versuche wurden mittels dieser Methode ausgewertet und der Reinheitsgrad der Farbstoffpräparate aus den Extinktionskoeffizienten der A-Zacken berechnet. Zur Kontrolle dienen die B-Zacken. Die wahre Ausbeute an Farbstoff ergibt sich als Produkt aus Menge Rohfarbstoff und Reinheitsgrad.

Umstände, die den Ablauf der Reaktion beeinflussen

a) Lösungsmittel. Im Schrifttum ist eine große Anzahl von Lösungsmitteln für die Kondensation angegeben. Wir haben uns darauf beschränkt, den Einfluß von Wasser, Äthylalkohol und Pyridin zu untersuchen. Wasser kommt als technisch einfachstes Lösungsmittel in Betracht, in Alkohol sind fast alle im Schrifttum beschriebenen Versuche ausgeführt worden und Pyridin schließlich wurde als basisches Lösungsmittel ausgewählt.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefaßt. Für die Kondensation wurde Chinaldin-jodäthylat: $NaOH : CH_2O$ im Molverhältnis 1 : 2 : 4 verwendet. Man erkennt aus den Versuchsdaten, daß die höchste Rohausbeute in Alkohol erzielt wird, die Reinausbeute in Wasser dagegen wesentlich höher liegt. Pyridin wirkt in jeder Hinsicht ungünstig.

Vor allem ergibt sich, daß eine möglichst weitgehende Dissoziation des Alkalis dem Reaktionsablauf günstig ist. Die Löslichkeit des Chinaldin-jodäthylats scheint demgegenüber vollständig zurückzutreten.

Tabelle 5

Ausbeute und Qualität des Pinacyanols aus verschiedenen Lösungsmitteln

Nr.	Lösungsmittel	Rohfarbstoff in % d. Th.	Reinheit in %	Ausbeute in % d. Th.
1	Wasser	74	21	15,5
2	Äthylalkohol abs.	80	9	7,2
3	Pyridin	59	9	5,3

b) Formaldehyd. In Fig. 2 ist der Einfluß der Formaldehydmenge auf die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Die Verwendung von 100—200% d. Th. Formaldehyd führt zum günstigsten Ergebnis. Bei Verwendung eines größeren Überschusses nimmt die Reinheit linear ab, während die Rohausbeute (in Wasser unlösliche Körper) ziemlich lange unverändert bleibt.

Ein Überschuß an Formaldehyd führt zu anderen Produkten, wie man an der starken Färbung des Filtrates erkennt. Es ist uns aber auch gelungen, den Verlauf eines Teiles dieser Nebenreaktionen aufzuklären, da wir aus einem Versuch mit 8 Mol. Formaldehyd das 2-Äthylchinolin isolieren und identifizieren konnten.

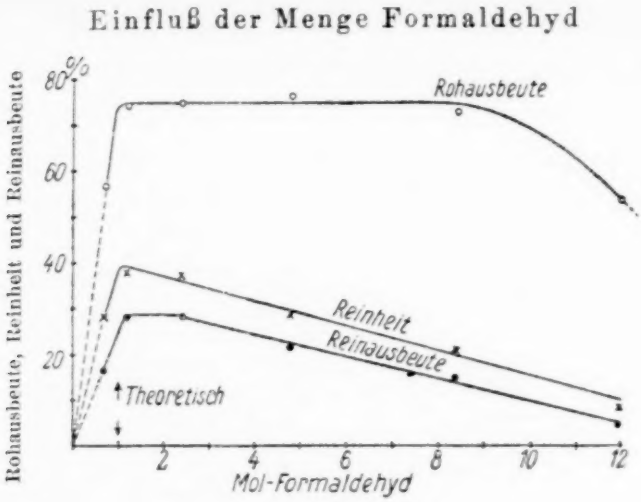
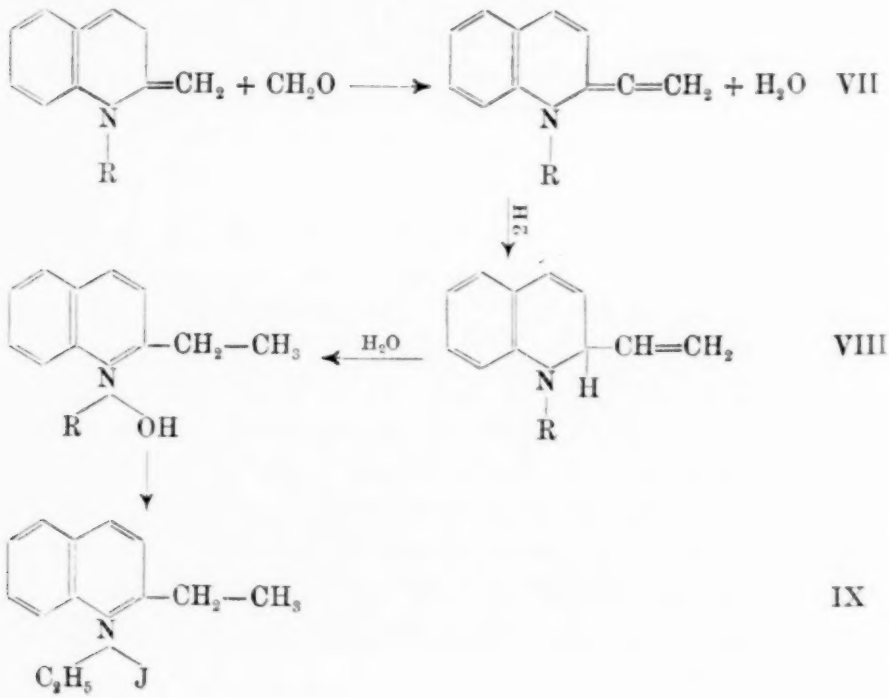


Fig. 2.

Molverhältnis Chinaldin-jodäthylat : NaOH = 2 : 4. Temperatur 100°

Die Entstehung von Äthylchinolin bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd kann auf Grund unserer Versuche als Bestätigung des von W. König aufgestellten Reaktionsschemas gelten. Die folgenden Formeln zeigen den Weg, auf dem wir die Entstehung des Äthylchinolins allein für möglich halten:

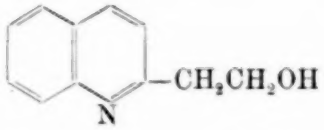


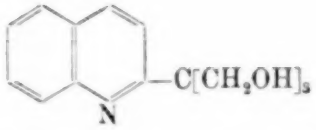
Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Äthylchinolins bestünde noch darin, daß sich Formaldehyd direkt an Methylchinolin anlagert. A. Ladenburg hat als erster beobachtet, daß aus Formaldehyd und Chinaldin ein Anlagerungsprodukt nachstehender Konstitution entsteht[1]) (X). W. Koenig hat dann gezeigt, daß diese Anlagerung weitergeht, bis schließlich das Trimethylol-chinaldin (XI) die Endstufe darstellt[2]).

Diese Anlagerung des Formaldehyds an Chinaldin erfolgt nicht an Chinaldin-jodäthylat, wie wir feststellten. Weiter verläuft diese Reaktion nicht nach dem angegebenen Schema in Gegenwart von Alkalien unter den Bedingungen, unter denen sich Pinacyanol bildet. Wir haben schließlich vergeblich versucht, aus dem Ladenburgschen Alkin (X) Äthyl-chinolin oder Pinacyanol zu erhalten. Man muß also wohl annehmen, daß auch die Synthese des Äthyl-chinolins wie die des Pinacyanols über die Methylenbase erfolgt.

Nun wird auch klar, in welcher Form das Chinaldin als Wasserstoffacceptor wirksam ist. Nicht die Methylenbase, die wohl in Gegenwart von Formaldehyd sofort mit diesem reagieren wird, wird hydriert, sondern die Zwischenstufe (VII) der Äthyl-chinolinsynthese.

Im weiteren Verlauf wird gezeigt werden können, daß die dehydrierende Wirkung dieser Zwischenstufen eine relativ sehr große sein muß, was bei Betrachtung von VII ohne weiteres einleuchtet.

X 

XI 

c) Menge des Alkalis. In Fig. 3 ist der Einfluß der Alkalimenge auf die Ausbeute dargestellt. Man erkennt wie bei den Versuchen mit verschiedenen Mengen Formaldehyd den günstigen Einfluß eines genügenden Überschusses an Alkali. Steigt dieser über ein Mol, dann sinkt die Reinheit des Rohfarbstoffes sehr rasch, während die Rohausbeute unverändert bleibt. Auch hier laufen Nebenreaktionen einher,

[1]) Ber. **27**, 2689 (1894), Th. Methner.
[2]) Ber. **32**, 223 (1899).

die zu unlöslichen Produkten führen, deren Natur wir nicht aufklären konnten.

d) Spezifische Wirkung der Alkalien. Verwendet man an Stelle der Natronlauge Kalilauge, dann steigt die Reinausbeute an. Diese Erscheinung ist bei vielen anderen

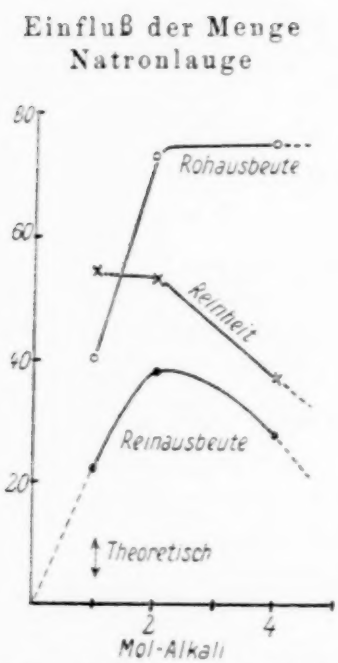


Fig. 3. Molverhältnis Chinaldinjodäthylat : CH_2O = 2 : 1. Temperatur 100°

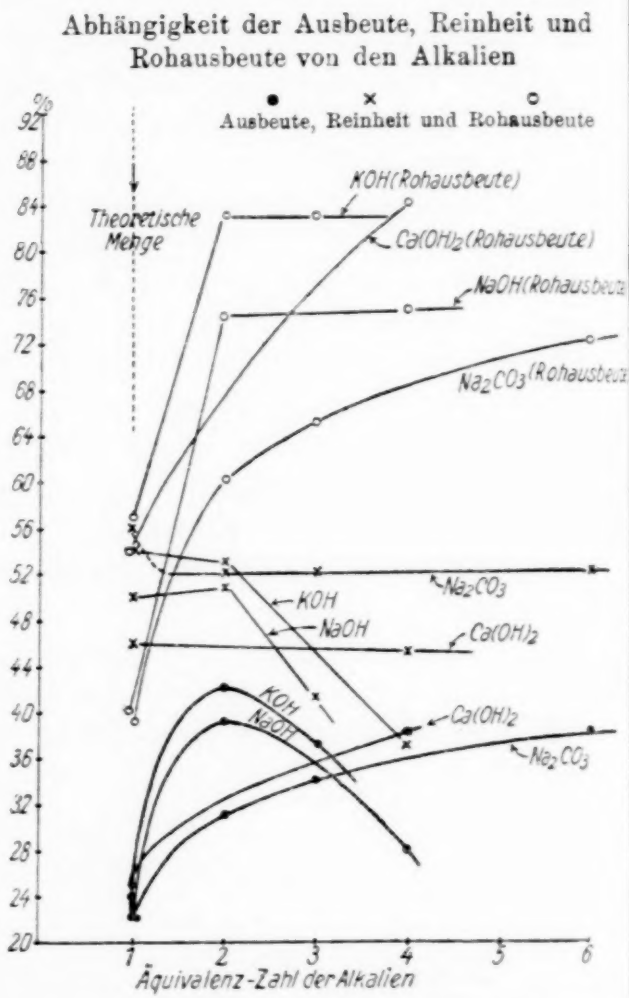


Fig. 4. Mol-Verhältnis Chinaldin-jodäthylat: CH_2O=2:

Reaktionen zu beobachten. Fig. 4 zeigt die dabei auftretenden Erscheinungen. Auch bei Verwendung von Kaliumhydroxyd liegt das Wirkungsoptimum bei etwa 100% d. Th. Überschuß. Daraus darf man wohl schließen, daß diese Menge an Hydroxylionen und daneben eine starke Alkalität der Lösung notwendig ist, wenn die Bildung von Pinacyanol glatt verlaufen soll. Dies stimmt auch gut überein mit den vorher geschil-

derten Beobachtungen, wonach auch die Nebenreaktionen über die Methylenbase verlaufen, zu deren Bildung das Alkali notwendig ist.

Daß nicht die alkalische Reaktion des Mediums allein entscheidend ist, zeigen die Versuche mit Pyridin als Lösungsmittel, sowie der Ersatz der Alkalien durch Calciumhydroxyd oder Soda (Fig. 4). Bei Verwendung dieser liegen die günstigsten Verhältnisse erst bei viel höheren Konzentrationen, wobei die Soda an Wirksamkeit noch von dem schwer löslichen Calciumhydroxyd übertroffen wird.

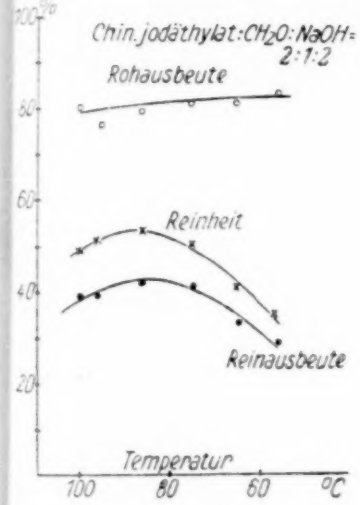


Fig. 5. Chin.-jodäthylat: CH_2: NaOH = 2:1:2

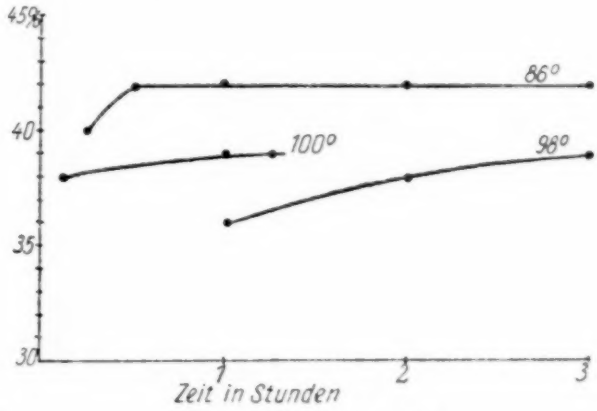


Fig. 6. Abhängigkeit der Ausbeute von der Erhitzungszeit

e) Temperatur und Dauer der Versuche. Diese beiden Faktoren spielen eine merkliche Rolle, die aus den Figg. 5 u. 6 zu erkennen ist. Am besten arbeitet man bei 80—90°.

f) Verschiedene Zusätze, die die Ausbeute an Pinacyanol beeinflussen sollen. Im Schrifttum ist eine größere Anzahl von Beobachtungen mitgeteilt, die bemerkenswerte Schlüsse auf den Verlauf der Reaktion zulassen würden, wenn sie zutreffend wären.

Einmal soll Zusatz von Chinolin-jodäthylat die Ausbeute erhöhen[1]), weiter soll Luft oder Sauerstoff die Ausbeute herabsetzen und schließlich soll die Kondensation des Chinaldin-jodäthylats in Gegenwart von Jodkali besser vonstatten gehen.

[1]) L. E. Wise u. Mitarb., vgl. Anm. 2, S. 305 und Anm. 1, S. 307.

Alle diese Angaben sind nicht, oder wenigstens nur mit starker Einschränkung richtig. An und für sich wäre eine günstige Wirkung des Chinolin-jodäthylats verständlich, das einmal als Wasserstoffacceptor wirksam sein könnte und damit die Menge des sonst für diesen Zweck verbrauchten Chinaldin-jodäthylats herabsetzen würde. Außerdem könnte man sich vorstellen, daß ein Teil des bei der Kondensation zur Bildung des Salzes notwendigen Jods vom Chinolin-jodäthylat geliefert wird und auch dadurch die Ausbeute verbessert würde. Diese Überlegung veranlaßte wohl auch Wise und Mitarbeiter, in Gegenwart von Jodkalium zu arbeiten.

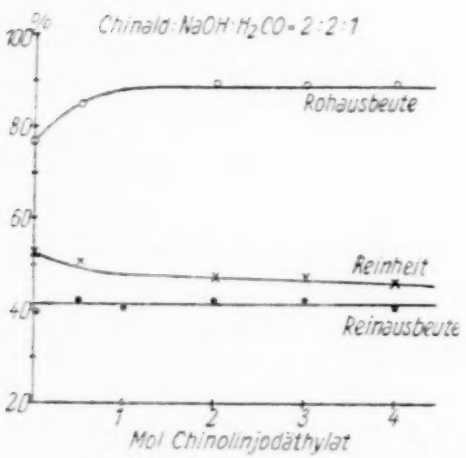


Fig. 7. Einfluß von Chinolin-jodäthylat auf die Ausbeute. Chinald.: CH_2O: NaOH = 2:1:2

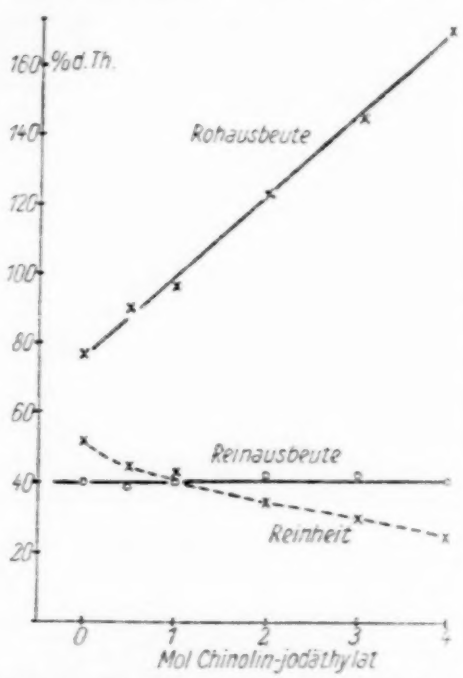


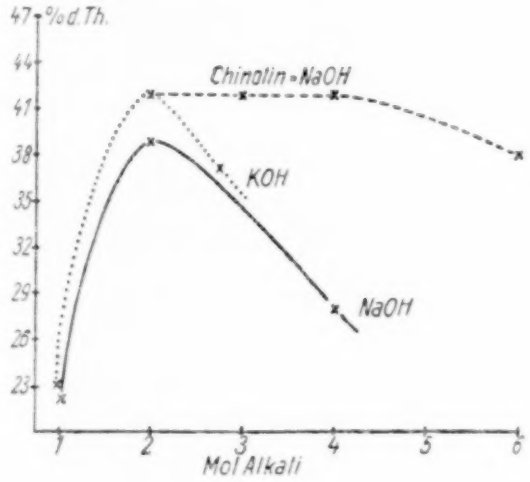
Fig. 8. Einfluß des Chinolin-jodäthylats bei gleichzeitiger Steigerung der Alkalimenge. Chinaldin: Chinolin : NaOH : CH_2O = 2 : x : (2 + x) : 1

Unsere in den Figg. 7, 8 und 9 zusammengefaßten Versuche zeigen jedoch die vollkommene Wirkungslosigkeit des Chinolin-jodäthylates. Fig. 7 läßt erkennen, daß mit steigender Menge Chinolin-jodäthylat bei gleichbleibender Alkalimenge die Rohausbeute anfänglich etwas ansteigt, daß gleichzeitig damit aber die Reinheit des erhaltenen Farbstoffes abnimmt und die Ausbeute an Pinacyanol unverändert bleibt.

Nach dem vorstehend über eine der Nebenreaktionen, die wohl die wichtigste sein wird, Gesagten, ist dies auch nicht

anders zu erwarten. Aus dem Chinolin-jodäthylat kann sich eine der Methylenbase ähnliche Stufe nicht bilden, so daß sich auch eine dehydrierende Wirkung nicht bemerkbar machen kann.

Die unrichtige Beobachtung, daß Chinolin-jodäthylat die Farbstoffbildung erhöht, wurde dadurch verursacht, daß man bei den Versuchen einen zu großen Überschuß an Alkali verwendete. Fig. 8 zeigt, daß bei gleichmäßigem Anstieg der Mengen Chinolin-jodäthylat und Alkali auch die Rohausbeute stark ansteigt, während jedoch die Reinheit ebenso stark abfällt, so daß das Endergebnis wieder eine unveränderte Menge an Pinacyanol ist.



Abhängigkeit der Ausbeute von der Menge Alkali in Anwesenheit u. Abwesenheit von Chinolin-jodäthylat

Chinaldin : Chinolin : CH_2O = 2 : 2 : 1

mit Chinolin-jodäthylat × – – – ×

ohne Chinolin-jodäthylat × —— ×

desgl. × · · · · × KOH statt NaO

Fig. 9

Das Chinolin wirkt daher in keiner Weise bei der Reaktion mit, wenn man davon absieht, daß aus ihm entstehende Produkte den Farbstoff verunreinigen. Auch eine Wirkung durch Abgabe von Jodion an Pinacyanol oder eine Zwischenstufe ist nicht vorhanden. Wir haben darüber hinaus versucht, einen Einfluß von zugesetztem Jodäthyl oder Jodkalium festzustellen, wie Tab. 6 zeigt, ohne Erfolg.

Die Hydrierung des Chinolins verläuft nicht übermäßig leicht, so daß unter Umständen durch andere Zusätze, die dehydrierende Wirkung zeigen, eine vorteilhafte Wirkung zu erwarten gewesen wäre. Wir haben in Tab. 9 einige Versuche zusammengestellt, die mit derartigen Zusätzen ausgeführt wurden. Man erkennt die sehr ungünstige Wirkung derartiger Stoffe auf die Ausbeute an Pinacyanol.

Tabelle 6

Einfluß von Jodäthyl oder KJ auf die Ausbeute.
Chinaldin-jodäthylat : CH_2O : NaOH = 2 : 1 : 2

Nr.	Zusatz	Mol.	Rohausbeute	Reinheit	Ausbeute
55	ohne	0	58	78	45
58	Jodäthyl	2	51	79	40
59	„	3	92	36	33
43	KJ	1	83	50	41
44	KJ	2	75	53	40

Schließlich sind in Tab. 7 auch die Versuche enthalten, die wir gemacht haben, um die behauptete, ungünstige Wirkung von Luft oder Sauerstoff zu bestätigen. Die beiden haben auf die Ausbeute gar keinen Einfluß, während Stickstoff ungünstig wirkt, so daß man wohl annehmen darf, daß Sauerstoff sogar notwendig ist.

Tabelle 7

Einfluß der Atmosphäre auf die Farbstoffausbeute.
Chinaldin-jodäthylat : NaOH : CH_2O = 2 : 2 : 1

Nr.	Atmosphäre über der Lösung	Rohfarbstoff %	Reinheit %	Ausbeute % d. Th.
14	Luft	75	53	40
41	Sauerstoff	79	53	42
42	Stickstoff	81	46	37

Alle jene unrichtigen Beobachtungen sind deshalb unrichtig, weil sie sich auf Rohfarbstoff beziehen, der in allen Fällen sehr stark verunreinigt ist. Wurden jedoch die Ausbeuten bestimmt aus umkrystallisierten Farbstoffpräparaten, dann muß die Methodik ungenügend gewesen sein.

Zusammenfassung

Als Ergebnis unserer Versuche kann festgestellt werden, daß das von W. König aufgestellte Reaktionsschema als zutreffend anzunehmen ist und daß eine der wichtigen Nebenreaktionen im Aufbau von 2-Äthyl-chinolin besteht, in deren Verlauf die bei der Pinacyanolbildung frei werdenden zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden.

Für den Reaktionsverlauf sprechen die folgenden Beobachtungen:

1. Die für die höchste Ausbeute anzuwendende Menge von 2 Mol. Alkali, also 100% d. Th. Überschuß.

2. Die Unwirksamkeit von Chinolin-jodäthylat, Dehydrierungsmitteln, Jodäthyl und Jodkalium.

3. Der Nachweis von 2-Äthylchinolin-jodäthylat als Nebenprodukt.

4. Die erreichbare Höchstausbeute von 45% d. Th.

5. Die Ergebnisse unserer Versuche, den Einfluß der Reihenfolge, in der die einzelnen Reaktionspartner zusammengebracht werden, auf die Ausbeute festzulegen (Tab. 8). Es zeigte sich eine Bestätigung der übrigen Beobachtungen, wonach ein Überschuß an Alkali ebenso schädlich ist wie ein zu großer Überschuß an Formaldehyd.

Tabelle 8

Einfluß der Reihenfolge, in der die Komponenten zugesetzt wurden. Chinaldin-jodäthylat : NaOH : CH_2O – 2 : 2 : 1.

Wo nichts anderes bemerkt, wurden 0,6 g Chinaldin-jodäthylat, 0,5 ccm NaOH 16-prozentig, 0,1 ccm Formaldehyd 36-prozentig und 50 ccm Wasser verwendet

Nr.	Bedingungen	Rohfarbstoff in %	Reinheit %	Ausbeute %
12	Chinaldinjodäthylat in H_2O gelöst, Formaldehyd zugesetzt, NaOH auf einmal zugegeben	73	54	39
20	Wie vorher, NaOH in 20 Min. zugetropft	65	49	32
13	Wie vorher, Formaldehyd und NaOH wurden gleichzeitig eingetropft	75	53	40
14	Wie vorher, Zusatz von Formaldehyd–NaOH auf einmal	76	53	40
15	NaOH in Wasser vorgelegt, Chinaldin-formaldehyd gemischt in 20 Min. eingetropft	72	37	27
16	NaOH–CH_2O in 35 ccm H_2O vorgelegt, Chinaldinlösg. in 15 ccm H_2O auf einmal zugesetzt	53	28	15
17	NaOH vorgelegt, Chinaldinlösg. zugesetzt und sofort Formaldehyd auf einmal zugegeben	78	46	36
18	Wie vorher, Formaldehyd in 20 Min. zugetropft	70	37	26
19	Wie 18, unter Verwendung von 0,9 ccm NaOH 16-prozentig	74	28	21

Tabelle 9

Wirkung von Dehydrierungsmitteln auf die Ausbeute
Chinal.: $NaOH : CH_2O = 2 : 2 : 1$

Nr.	Zusatz	Rohfarbstoff %	Reinheit %	Ausbeute %
64	Benzochinon (2 Mol.)	120	13	16
65	Chinhydron (2 Mol.)	96	22	21
66	Arsensäure	Keine Farbstoffbildung		Verharzung

Versuche zur Sensibilisierung

Vom technischen Standpunkt ist für die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffpräparates von Bedeutung die Menge Farbstoff, die die gewünschte Wirkung erzielt, und die Wirkung von Verunreinigungen des Farbstoffs auf das photographische Material.

Die sensibilisierten Platten wurden auf ihre Farbempfindlichkeit mittels eines Gitterspektrographs mit neutralem Keil vor dem Spalt untersucht. Die Belichtung erfolgte durch eine Wolframfadenlampe von 500 Watt. Die Wellenlängenskala wurde mit einer Genauigkeit von mehr als 1 $\mu\mu$ mittels eines Eisenbogens geeicht.

Zur Bestimmung der objektiven Farbenempfindlichkeit wurden die Aufnahmen mittels eines selbstregistrierenden Photometers nach Kipp ausgewertet. Die Figg. 10—22 zeigen eine Reihe derartiger Photometerkurven.

Aus den Figuren ist ersichtlich, daß bei den angewendeten Mengen Farbstoff bis zu etwa 50-prozent. Farbstoff keine nennenswerte Erscheinung zu beobachten ist, bei geringerer Reinheit des Farbstoffs nimmt die sensibilisierende Wirkung natürlich ab. Da zur Sensibilisierung ein großer Überschuß an Farbstoff verwendet wird, macht sich die Reinheit erst bei relativ sehr unreinen Farbstoffen bemerkbar (Figg. 10—16).

Verwendet man zur Sensibilisierung geringere Mengen Farbstoff, dann verändern sich die Verhältnisse etwas (Figg. 15 bis 17). Die ungefähre Wirksamkeit läuft dann parallel mit der Stärke des Farbstoffs.

Wesentlich vom technischen Standpunkt ist die Feststellung, daß durch die Verunreinigungen die Haltbarkeit der sensibilisierten Platten nicht vermindert wird. Leider sind

alle Platten, die wir für diese Untersuchung verwenden wollten, auch die nichtsensibilisierten, bei viermonatlichem Aufbewahren

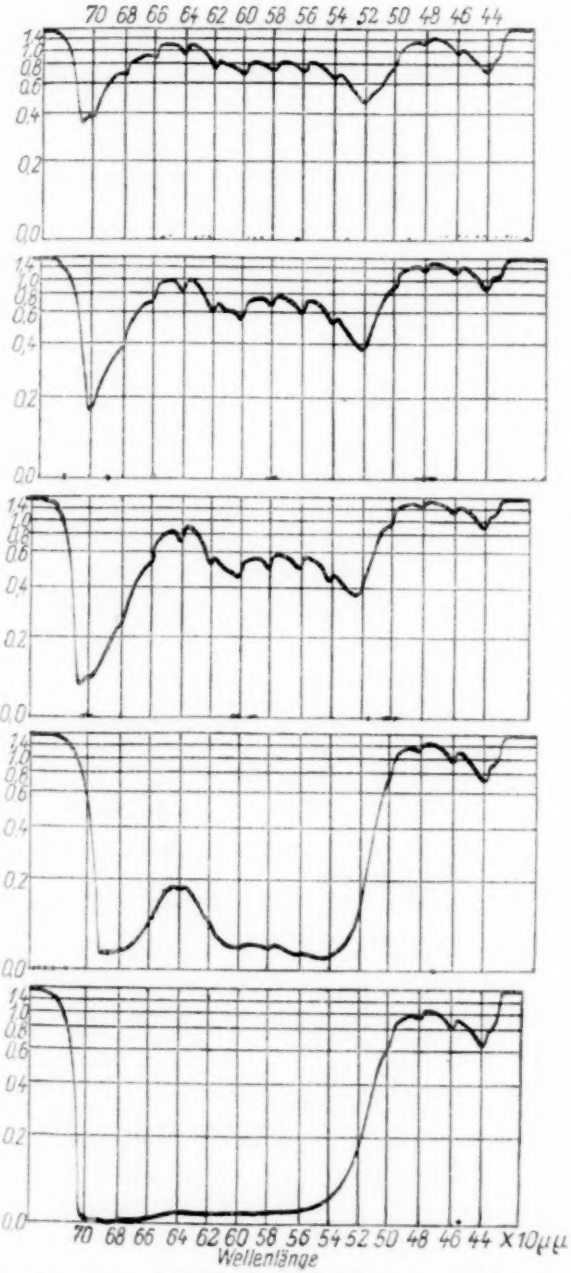


Fig. 10, 100-prozentig

Fig. 11, 54-prozentig

Fig. 12, 38-prozentig

Fig. 13, 9-prozentig

Fig. 14, nicht sensibilisiert

Fig. 10—14. **Empfindlichkeit der sensibilisierten Platte bei Verwendung verschieden reiner Farbstoffe**

bei etwa 20° durch Verschleiern für genaue Messungen unbrauchbar geworden. Immerhin aber erkennt man aus den

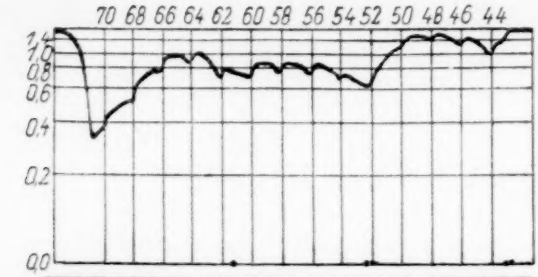


Fig. 15, 100-prozentig

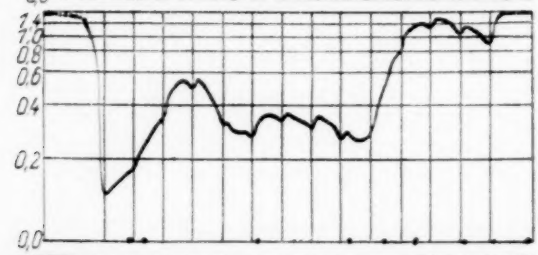


Fig. 16, 54-prozentig

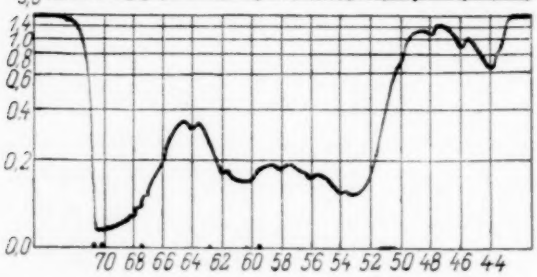


Fig. 17, 38-prozentig

Fig. 15—17. Sensibilisiert mit der Hälfte der Farbstoffmengen der Figg. 10—14

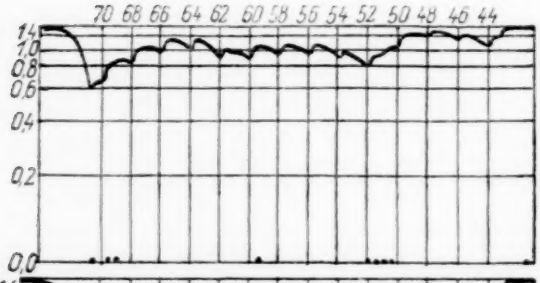


Fig. 18, 100-prozentig

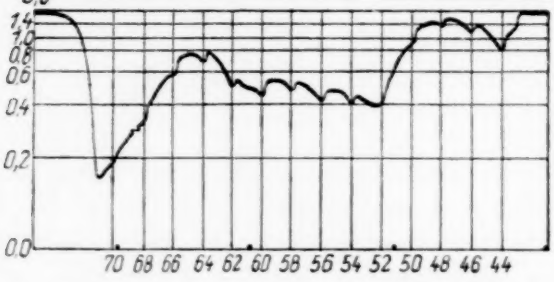


Fig. 19, 38-prozentig

Figg. 18—19. Empfindlichkeit nach 3 Tagen

Photometerkurven 20—22, daß eine nennenswerte Abnahme der sensibilisierenden Wirkung nicht erfolgt ist. In diesen Figuren ist die Linie, die durch die Verschleierung der Platte erzeugt wird, als Verschleierungslinie bezeichnet. Die darüber verlaufende Linie ist die Photometerkurve. In Figg. 20 und 21

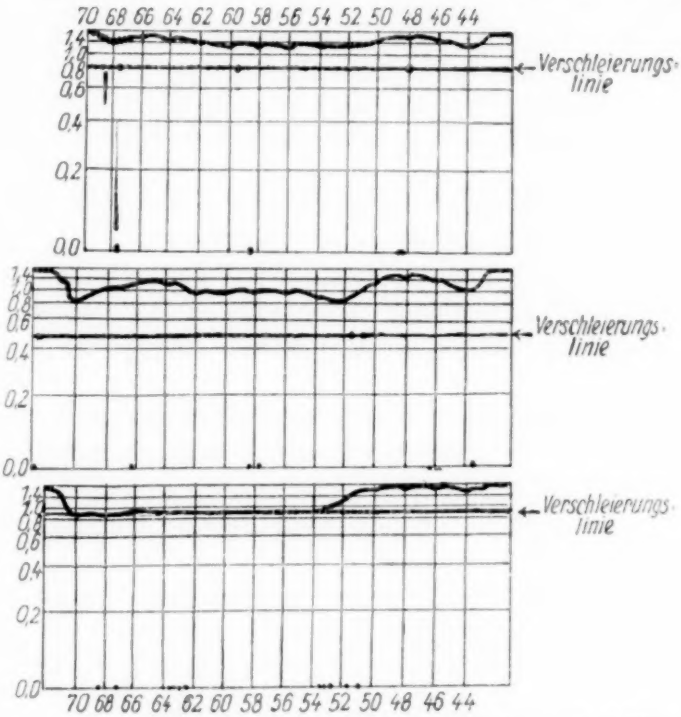


Fig. 20, 100-prozentig

Fig. 21, 54-prozentig

Fig. 22, unbehandelt

Figg. 20—22. Empfindlichkeit nach 4 Monaten

liegt diese im Gebiet zwischen 480 bis 680 über der Verschleierungslinie, in Fig. 22, dem der nichtsensibilisierten Platte, geht sie im Gebiet der Sensibilisierung zwischen 680 und 500 unter die Verschleierungslinie.

Beschreibung der Versuche

Chinaldin. Hergestellt nach O. Doebner und W. v. Miller [Ber. **16**, 2465 (1883)] aus Anilin und Paraldehyd. Sdp. 246/47°.

Chinaldin-jodäthylat. Hergestellt nach A. Miethe u. F. Bode [Ber. **37**, 2011 (1904)]. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmp. 227°.

Formaldehyd, käufliche Lösung, analysiert nach Romijn: 36-prozent.

Pinacyanol. Die Versuchsbedingungen sind aus den Tabellen und Figuren zu ersehen. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Isolierung und Identifizierung des 2-Äthylchinolin-jodäthylats

6 g Chinaldin-jodäthylat wurden mit 500 ccm Wasser unter Rühren auf 95° erhitzt, 2,4 g CH_2O und 6,4 g NaOH 25-prozent. zugetropft und 1 Stunde bei 95° gehalten. Nach 10 Stunden wurde filtriert, mit kaltem Wasser neutral und dann mit heißem Wasser gewaschen, bis dieses nur wenig gefärbt abläuft. 3,65 g Farbstoff 19-prozent. = 14,4% d. Th.

Der Rohfarbstoff wurde 4-mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht die wäßrigen Auszüge auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand, eine braune, schmierige Masse aus Äthylalkohol, Benzol, Methylalkohol, Eisessig und schließlich mehrmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

Es wurden schließlich 0,22 g eines jodhaltigen Körpers als gelbe, nadelige Krystalle erhalten, die bei 222—223° schmolzen.

0,0251 g Subst.: 0,0208 g AgJ. — $C_{13}H_{16}NJ$ Ber. J 40,55 Gef. J 40,48.

Der Schmelzpunkt einer Mischung des erhaltenen Jodäthylats mit einem 2-Äthylchinolin hergestelltem Jodäthylat vom Schmp. 223—224° lag bei 222—223°.

Eine Mikro-Molekulargewichtsbestimmung ergab in 5 Versuchen einen Durchschnitt von 310, theor. 313.

Sensibilisierung

Handelsplatten (Ilford Spezial Rapid Plate) wurden nach den Angaben von E. v. Angerer[1]) sensibilisiert.

Stammlösung: 5 mg Farbstoff in 25 ccm Alkohol 95-prozent. gelöst und filtriert. Boraxwasser 1-prozent.

Das Sensibilisierungsbad wird vor jedem Versuch frisch angesetzt: 5 ccm Stammlösung, 20 ccm Alkohol 95-prozent., 45 ccm Boraxlösung.

Die Platten werden 2 Minuten in destilliertem Wasser geweicht, kommen 4 Minuten in das bewegte Sensibilisierungsbad, werden anschließend 4 Minuten lang in 95-prozent. Alkohol gebadet, gewaschen und in einer Ventilatorkammer in 8 Minuten getrocknet.

Aufnahmen. Die Platten wurden im Gitterspektrographen hinter die Wellenlängenskala eingesetzt, mittels einer 500-Watt-Wolframfadenlampe 20 Sekunden belichtet. Entwickelt mit Methol–Hydrochinon-Entwickler, 5 Minuten bei 10°.

Photometerkurven. Die Schwärzung der Platten wurde mittels eines registrierenden Photometers nach Kipp gemessen. In den Figuren sind als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Schwärzung angegeben.

Die durch die unbelichteten Stellen tretende Lichtintensität ist J, die durch den geschwärzten Teil austretende J', die Schwärzung ist dann $\log J/J'$. Die Punkte auf der Abszissenachse zeigen den Galvanometerausschlag, der der Intensität J^0 entspricht, die Nullschwärzung (– einfallende Lichtstärke).

Die Einbuchtungen in den Kurven sind durch den Schatten der Wellenlängenskala verursacht.

[1]) Wissenschaftliche Photographie, Leipzig 1931, S. 50.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

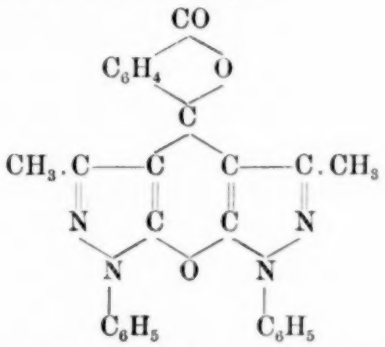
Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons

Von **G. Rohde**

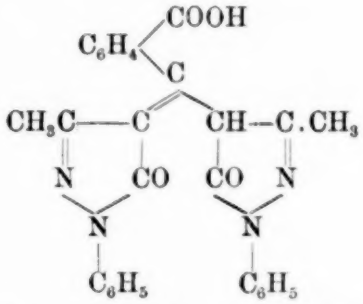
Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen

(Eingegangen am 11. Juli 1935)

Als Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons oder S_{III} wird im folgenden die Verbindung:



bezeichnet, die bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel auf die Säure:

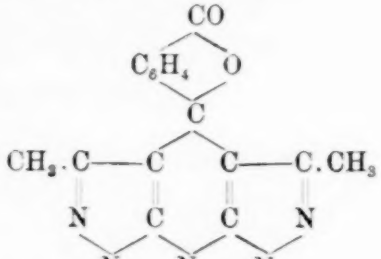


(S_I) entsteht[1]). Bei ihrer Darstellung mittels Essigsäureanhydrid

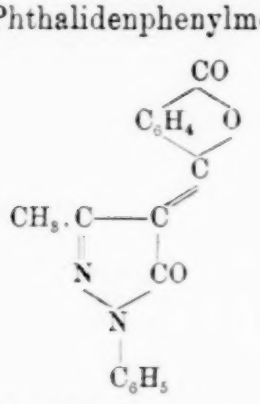
[1]) H. Müller, Diss. München, Techn. Hochschule 1909, S. 11ff. Ferner vgl. M. Bauer, Diss. München, Techn. Hochschule 1904, S. 25u. 27;

und konz. Schwefelsäure empfiehlt es sich, unabhängig von der dabei stattfindenden Selbsterhitzung, die Lösung noch einige Minuten besonders zu erhitzen. Man vermeidet dann, daß sich dem Fluoran ein Vorprodukt beimischt, das anscheinend eine acetylierte Lactonform von S_I ist und sich dadurch anzeigt, daß der Niederschlag, der sich nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Wasser abgeschieden hat, im Gegensatz zu S_{III} beim Erhitzen in seiner Mutterlauge zusammenbackt und in Alkohol leicht löslich ist.

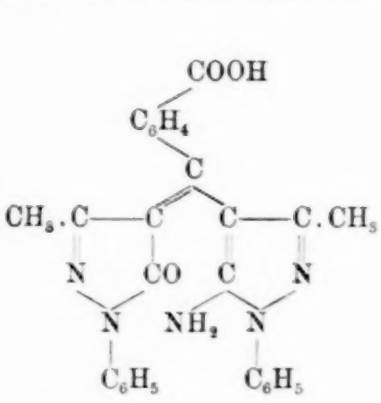
Die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran geschah in der Absicht, die Iminoverbindung:



zu erhalten. Statt dieser entstand jedoch ein Additionsprodukt (R_I), dessen Säurecharakter und rote Farbe, zusammen mit der Eigenschaft, wie S_I beim Erhitzen mit Nitrobenzol Phthalidenphenylmethylpyrazolon:



(S_{II}) abzuspalten, auf die Verbindung:

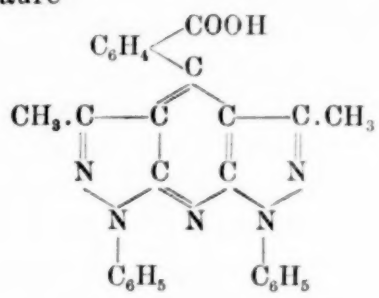


hinweist.[1])

G. Schultz u. G. Rohde, dies. Journ. [2] **87**, 139 (1913), sowie die Dissertationen H. Schenkenberger, München, Techn. Hochschule 1920, S. 8 und W. Simon, ebenda, 1926 (ungekürzte Fassung) S. 16.

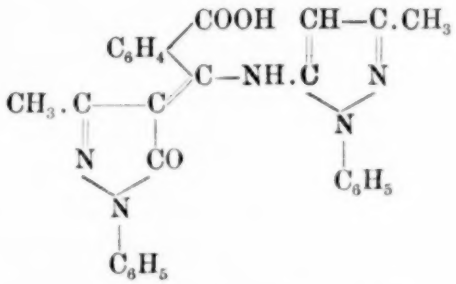
[1]) H. Müller, Diss. S. 17ff.

Hiermit steht in Einklang, daß sich R_I in eine um 1 Mol. Wasser ärmere Säure



(W_I) überführen läßt, die ganz analoge Fluorescenzerscheinungen zeigt, wie die Acridylbenzoesäure [1]). Besonders konnte aber in der Folge die angenommene Konstitution von R_I noch dadurch erhärtet werden, daß sich dieses auch durch Zusammenlagerung von Phthalidenphenylmethylpyrazolon mit 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol erhalten läßt [2]).

Die letztere Verbindung ist bei der Spaltung von R_I mittels siedendem Nitrobenzol in Substanz bisher nicht gefaßt worden. Ein Teil davon tritt mit S_{II} anscheinend wieder zu R_I zusammen, von dem aus der Nitrobenzollösung nicht unbeträchtliche Mengen zurückgewonnen werden können, ein anderer Teil vereinigt sich mit S_{II} zu einer gelben, schön krystallisierenden Verbindung (R_g), die auch beim Schmelzen von R_I entsteht und früher für eine desmotrope Form von R_I gehalten wurde [3]). Wie H. Schenkenberger [4]) erkannt hat, ist sie die Verbindung:

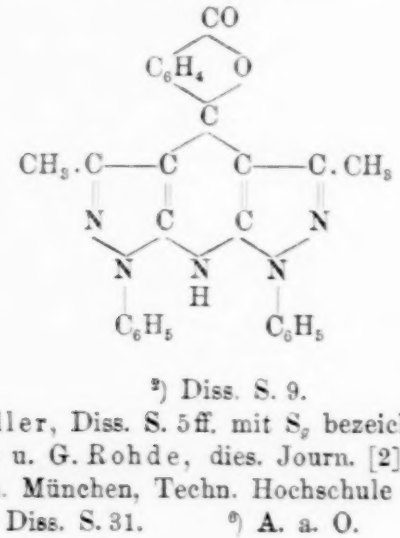


oder eine tautomere Form derselben. Sie entspricht Verbindungen, wie sie zuerst M. Bauer [5]) und später H. Schenken-

[1]) H. Müller, Diss. S. 18 u. 31.
[2]) J. Ederer, Diss. München, Techn. Hochschule 1913, S. 3—11.
[3]) H. Müller, Diss. S. 18 u. 22 ff.
[4]) Diss. S. 34. [5]) Diss. S. 44.

berger[1]) durch Verschmelzen von S_{II} mit primären und sekundären Aminen dargestellt haben und wurde auf diesem Wege von J. Ederer[2]) aus S_{II} und 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol neben R_I erhalten. Ihre Bildung beim Erhitzen von R_I mit Nitrobenzol bedeutet eine durch die Aminogruppe in R_I bewirkte Abweichung von S_I. Aus letzterem entsteht unter gleichen Bedingungen zwar ebenfalls ein gelber, schön krystallisierter Körper[3]). Derselbe ist aber im Unterschiede von R_g nitrobenzolhaltig und steht noch in nächster Beziehung zu S_I, da er schon beim Waschen mit Alkohol und beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Nitrobenzol in S_I übergeht[4]).

Die oben erwähnte, der Acridylbenzoesäure entsprechende Verbindung W_I wird sehr glatt erhalten, wenn man R_I mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien kocht[5]). Außerdem bildet sie sich beim Erhitzen von R_I mit Alkohol, dem man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt hat[6]), sowie in kleiner Menge neben andern Substanzen bei der Darstellung von R_I und beim Erhitzen desselben auf Schmelztemperatur. Ihre Säurenatur erweist sie dadurch, daß sie außer in Alkalien und Ammoniak auch in Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten löslich ist und sich esterifizieren läßt. Theoretisch interessant ist, daß sie durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung übergeführt werden kann, aus der sie beim Kochen mit alkoholischen Alkalien wieder zurückgebildet wird. Sie vermag also auch als das Lactonimin:



[1]) A. a. O. [2]) Diss. S. 9.

[3]) Von H. Müller, Diss. S. 5ff. mit S_g bezeichnet.

[4]) G. Schultz u. G. Rohde, dies. Journ. [2] **87**, 132 (1913) und W. Nicolaus, Diss. München, Techn. Hochschule 1913, S. 35ff.

[5]) H. Müller, Diss. S. 31. [6]) A. a. O.

zu reagieren, dessen Bildung bei der Einwirkung von Ammoniak auf S_{III} angestrebt wurde.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten von R_I bei Versuchen, es durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure oder Methylalkohol und Chlorwasserstoff in den Methylester überzuführen. Eine Esterifizierung findet nämlich hierbei nur insoweit statt, als unter Abspaltung von Ammoniak der Methylester von S_I gebildet wird[1]). Im übrigen entsteht eine weiße, bei 314° schmelzende Verbindung (R_{III})[2]), die mit W_I isomer ist, sich nur schwer und unvollkommen, aber ohne Zersetzung in wäßrigen Alkalien löst und eine Acetyl- und Benzoylverbindung gibt, die beim Kochen mit alkoholischen Alkalien R_{III} wieder zurückbilden. Welche Konstitution die Verbindung hat, wurde nicht ermittelt. Keinesfalls ist sie die Iminoform von W_I, wie schon daraus hervorgeht, daß ihre Acetylverbindung völlig verschieden von der von W_I ist.

Die Esterifizierung von R_I — dargestellt wurde der Methylester[3]) — gelang erst mittels der Thionylchloridmethode von H. Meyer[4]). Neben dem Methylester von R_I entsteht dabei der Methylester der fluorescierenden Säure sowie eine in orangegelben Stäbchen krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 240°, deren Konstitution noch unbekannt ist. Als 4. Produkt wird anscheinend auch der Methylester von S_I gebildet[5]).

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dr. Hans Fischer danke ich herzlich für die mir wiederum in seinem Institut erwiesene Gastfreundschaft. G. R.

Spezielle Angaben

R_I

H. Müller[6]) hat R_I dargestellt, indem er S_{III} mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr 4 Stunden auf etwa 112° erhitzte, die entstandene Lösung mit Wasser verdünnte und R_I mit verdünnter Salzsäure fällte. Er erhielt es so als gelben

[1]) H. Luftschitz, Diss. München, Techn. Hochschule 1910, S. 12.
[2]) H. Müller, Diss. S. 27ff.
[3]) W. Simon, Diss. S. 24.
[4]) H. Meyer, Wiener Monatshefte **25**, 1181.
[5]) W. Simon, Diss. S. 27. [6]) Diss. S. 17.

Niederschlag und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen roten schiefen Prismen vom Schmp. 182°. Ausbeute 7 g aus 8 g S_{III}.

Über die Konzentration seines Ammoniaks hat Müller nichts angegeben. Da er aber bei vorausgehenden, die Einwirkung von Ammoniak auf S_I betreffenden Versuchen höchst konz. alkoholisches Ammoniak anwandte[1]), gilt das gleiche wohl auch für S_{III}.

Bei eigenen Versuchen wurde 10-prozent. alkoholisches Ammoniak benutzt und das etwa 2,5-fache der für die Bildung des Ammonsalzes von R_I nötigen Menge Ammoniak genommen. Abweichend von den Beobachtungen Müllers blieb hierbei stets etwas S_{III} ungelöst, selbst wenn das Erhitzen (Durchschnittstemperatur 110°) bis auf 14 Stunden ausgedehnt wurde. Von 15 g S_{III} waren unter diesen Bedingungen 1,4 g zurückgeblieben, während die Ausbeute an rohem R_I 11,35 g betrug.

Das rohe R_I, das frisch gefällt orangegelb und voluminös ist, wird beim Erwärmen in seiner Mutterlauge und ebenso bei längerem Verweilen in derselben rot und dicht. Zur Reingewinnung wurde es zunächst mit Alkohol ausgekocht und der hellrote, fein krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann Krusten aus kleinen roten schiefen Prismen, die oft sehr verkürzt sind und dann rhomboedrischen Habitus haben. Je nachdem dieselben aber aus heißen, konz. Lösungen oder aus verdünnteren, schon erkalteten sich abscheiden, verhalten sie sich bei der Schmelzpunktsbestimmung sehr verschieden. Im 1. Falle erfolgt deutlicheres Schmelzen meist erst über 190°, ist unvollständig, zuweilen von einem undeutlichen Wiedererstarren gefolgt und, von Fall zu Fall wechselnd, zwischen 216—224° beendet. Im 2. Falle findet man Schmelzpunkte, die — langsames Erhitzen von etwa 160° an vorausgesetzt — meist um 172–173° liegen. Noch während des Schmelzens oder kurz darauf steigt die Schmelze auf und erstarrt einige Grade höher zu einer blaß rötlichen Krystallmasse. Bei weiterem Erhitzen tritt dann Bräunung

[1]) Ebenda, S. 9. Die bezüglichen Versuche bezweckten die Bildung des Säureamids von S_I, führten aber zur Bildung von Rubazonsäure und von Phthalimid.

ein und ungefähr in denselben Grenzen wie bei der hochschmelzenden Krystallisation das 2. Schmelzen.

Durch Umkrystallisieren unter den angegebenen Bedingungen lassen sich beide Krystallisate ineinander überführen. Ferner wurde beobachtet, daß niedrig schmelzendes Material, von welchem nachgewiesen ist, daß es 1 Mol. Alkohol enthält, schon nach 40′-langem Erhitzen im Toluolbad die Schmelzverhältnisse des hochschmelzenden R_I zeigt. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die hochschmelzenden Präparate alkoholfrei sind oder doch nur noch wenig alkoholhaltiges R_I enthalten. Dem widerspricht aber, daß aus einem solchen Präparat durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen in einem geschlossenen Knierohr auf 180—190° noch 7,71% Alkohol abgespalten werden konnten und andrerseits niedrigschmelzendes Material, von dem nach obigem eine Probe bei 40′-langem Erhitzen im Toluolbade in hochschmelzendes Material übergegangen war, bei 3-stündigem Erhitzen im Toluolbad nur 0,46% an Gewicht verlor. Diese Unstimmigkeiten sind noch aufzuklären.

Alkoholbestimmungen in niedrigschmelzendem R_I
(Temp. 180—190°)

1,000, 0,6176 g Subst.: 0,0915, 0,0546 g Alkohol.

$C_{28}H_{23}N_5O_3 + C_2H_5(OH)$ Ber. Alkohol 8,79 Gef. Alkohol 9,15[1]), 8,84

Alkoholbestimmung in hochschmelzendem R_I
(Temp. 180—190°)

0,6940 g Subst.: 0,0535 g Alkohol = 7,71%

In Wirklichkeit ist die Alkoholmenge in allen 3 Fällen allerdings etwas geringer, da wegen der Bildung kleiner Mengen von fluorescierender Säure beim Schmelzen von R_I auch etwas Wasser in dem abgespaltenen Alkohol enthalten ist.

Krystallisiert man alkoholhaltiges R_I aus Chloroform um, so wird es alkoholfrei. Es ist dann hellrot, fein krystallinisch und besitzt einen mittleren Schmelzpunkt von 209°. Von Müller[2]) mit derartigem Material ausgeführte Analysen hatten folgende Ergebnisse:

[1]) Simon, Diss. S. 20 (ungekürzte Fassung).
[2]) Müller, Diss. S. 19.

0,1604, 0,1534 g Subst.: 0,4140, 0,3960 g CO_2, 0,0746, 0,0694 g H_2O. — 0,1284 g Subst.: 17,85 ccm feuchten N (19°, 718 mm).

$C_{25}H_{23}N_5O_8$	Ber. C 70,44	H 4,82	N 14,67
	Gef. „ 70,39, 70,4	„ 5,17, 5,02	„ 15,07

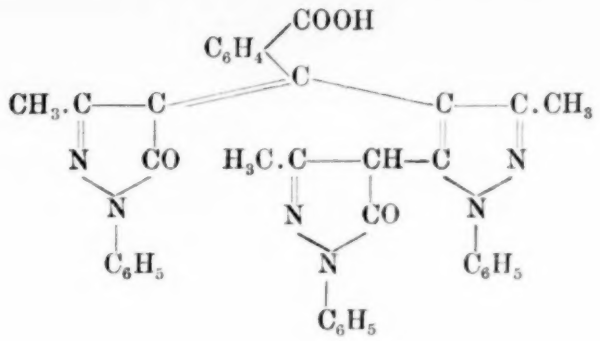
Als hauptsächlichste Nebenprodukte begleiten das rohe R_I fluorescierende Säure und eine in orangegelben Nädelchen krystallisierende, ebenfalls Säurecharakter besitzende Substanz vom Schmp. 268°. Beide Substanzen reichern sich in den alkoholischen Auskochungen des rohen R_I an, finden sich aber auch noch in den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren desselben. Um sie zu isolieren, schafft man noch vorhandenes R_I durch Auskrystallisierenlassen und Auslesen so weit wie möglich fort und behandelt die restlichen Krystallisationen mit konz. Salzsäure.

Diese führt die fluorescierende Säure in ein in der überschüssigen Säure fast unlösliches, grünlichgelbes Salz über, während die orangefarbene Substanz und Reste von R_I damit in Lösung gehen. Das mit konz. Salzsäure ausgewaschene Salz wird dann in Wasser suspendiert und die schon hierbei größtenteils regenerierte Säure durch Aufkochen der Suspension vollends frei gemacht.

Ihr mit konz. Salzsäure in Lösung gegangener Begleiter fällt schon auf Zusatz genügender Mengen Wassers wieder aus, ebenso die mit in Lösung gegangenen Reste von R_I. Man filtriert die Fällung ab, wäscht sie aus und führt das vorhandene R_I durch Kochen der Fällung mit alkoholischem Alkali in fluorescierende Säure über. Deren Trennung von der orangefarbenen Substanz geschieht dann mit Hilfe von konz. Salzsäure. Die orangefarbene Substanz hat sich als identisch erwiesen mit einem Produkt, das neben S_I entsteht, wenn man bei dessen Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon zu hoch erhitzt. Nach Versuchen von Simon[1]) entsteht es nahezu quantitativ, wenn man S_{III} mit Phenylmethylpyrazolon bei 175° zusammenschmilzt. Seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach dürfte es die Konstitution:

---

[1]) Diss. S. 34 ff. (ungekürzte Fassung).



haben.

Zur Gewinnung von R_I aus S_{II} und 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol[1]) erhitzt man molekulare und gut gemischte Mengen beider Substanzen im Ölbad auf 125°. Der Prozeß ist beendet, wenn die geschmolzene Masse sich bei weiterem Erhitzen wieder verfestigt hat. Das Reaktionsprodukt — eine rote, glasige, von gelben Schlieren durchzogene Masse — enthält nebeneinander R_I und R_g. Man löst es in verdünnter Natronlauge, filtriert die Lösung von geringen Mengen von unverändertem S_{II} und Phenylmethylaminopyrazol ab und säuert sie an. Es fällt dann ein gelber voluminöser Niederschlag, den man aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst R_g in Form einer gelben Krystallmasse ab. Bei weiterem, längerem Stehen folgen dann die roten Krystalle von R_I.

Abspaltung von S_{II} aus R_I

Man erhitzt R_I nach Analogie von S_I solange mit etwa dem 4-fachen Gewicht Nitrobenzol, bis die ursprünglich gelbrote Lösung braunrot geworden ist und auch in dünner Schicht — beim Umschwenken — keinen gelben Ton mehr hat.[2]) Kühlt man dann ab und versetzt die Lösung mit etwa dem 5-fachen Volumen Alkohol, so erfüllt sie sich, besonders beim Schütteln, rasch mit den langen, feinen, bräunlichroten Nadeln von S_{II}. Die Ausbeute kann sich bis auf etwa 25% des angewandten R_I steigern. Das S_{II} ergänzende 2. Spaltungsstück von R_I, das Phenylmethylaminopyrazol-1, 3, 5, ist noch nicht isoliert worden.

---

[1]) Vgl. Ederer, Diss. S. 9.

[2]) Vgl. H. Müller, Diss. S. 22.

R_g

Wird beim Erhitzen von R_I mit Nitrobenzol der zur Abscheidung von S_{II} nötige Zusatz von Alkohol nach erfolgter Farbwandlung unterlassen, so scheidet sich bei längerem Stehen statt S_{II} . . . R_g ab. Dasselbe krystallisiert aus der Nitrobenzollösung in gelben, flachen, zu Krusten vereinigten Prismen oder Nadeln, die als Rohprodukt wechselnd zwischen 234 und 237° schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol läßt sich der Schmelzpunkt bis auf 242° bringen. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung. Vorher tritt Rötung ein. Mit Sodalösung lassen sich der Nitrobenzolmutterlauge noch weitere Mengen von R_g neben etwas unverändertem oder zurückgebildetem R_I entziehen. Die Trennung beider kann durch Auskochen des Gemisches mit Aceton bewirkt werden, in welchem R_g leichter löslich ist wie R_I. Aus 15 g R_I, die in der angegebenen Weise in Portionen von je 5 g verarbeitet wurden, erhielt Müller[1]) 7 g R_g.

Die Analyse ergab ihm folgende Zahlen:

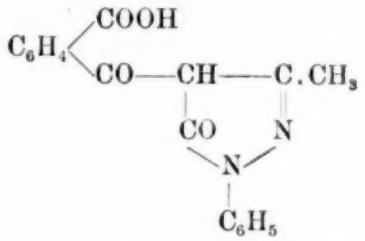
0,1765, 0,1732 g Subst.: 0,4559, 0,4449 g CO_2, 0,08, 0,0775 g H_2O. — 0,2346 g Subst.: 31,97 ccm feuchten N (17°, 709 mm).

$C_{28}H_{23}N_5O_8$	Ber. C 70,44	H 4,82	N 14,67
	Gef. „ 70,44, 70,05	„ 5,03, 4,97	„ 14,73

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist R_g schwer löslich. Wäßrige Lösungen der Alkalien, Alkalicarbonate und -bicarbonate lösen es mit gelber Farbe. Auch in konz. Säuren ist es löslich, wird aber durch Wasser wieder daraus ausgefällt. Beim Kochen mit Alkalien bleibt es im Gegensatz zu R_I unverändert. Erhitzt man es mit Nitrobenzol, so spaltet es wie R_I . . . S_{II} ab[2]). Glatter erfolgt diese Abspaltung, wenn man R_g mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt[3]). Kocht man es mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, so entsteht unter primärer Abspaltung der Ketonsäure (vgl. Formel auf S. 335) der von W. Nicolaus[4]) dargestellte Methylester dieser Säure. Das 2. Spaltungsstück dieser Reaktion, das 1,3,5-Phenyl-

[1]) Diss. S. 22.
[2]) H. Müller, Diss. S. 23.
[3]) A. a. O.
[4]) Diss. S. 45.

methylaminopyrazol, ist ebenso wie bei den beiden vorherigen Spaltreaktion noch nicht isoliert worden.



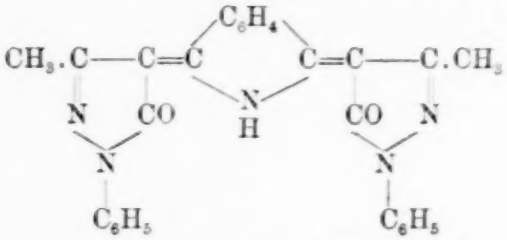
Aus Schmelzen von R_I (vgl. S. 327) läßt sich R_g isolieren, indem man durch Erwärmen der Schmelze mit wenig Alkohol zunächst harzige Produkte entfernt und den Rückstand mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Bis auf sehr geringe Mengen eines dunklen Körpers geht hierbei alles in Lösung, und verdünnte Säure fällt dann R_g gemischt mit kleinen Mengen fluorescierender Säure als gelben Niederschlag. Die Reingewinnung von R_g geschieht durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol. Es zeigt dann volle Übereinstimmung mit den durch Erhitzen von R_I mit Nitrobenzol erhaltenen Präparaten. Das Vorhandensein von fluorescierender Säure im Rohprodukt läßt sich mit Hilfe des schon erwähnten, in überschüssiger konz. Salzsäure schwer löslichen salzsauren Salzes derselben nachweisen.

Aus 0,6940 g hochschmelzendem R_I, das für eine Alkoholbestimmung benutzt worden war, wurden so bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 180—190° (die Zeit bis zur Erreichung von 180° betrug rund 1 Stunde) 0,33 g noch nicht ganz reines R_g erhalten. Hierzu kommen dann noch kleine Mengen aus dem ersten alkoholischen Auszuge. Versuche mit niedrigschmelzendem R_I verliefen entsprechend.

Der oben erwähnte dunkle Körper fällt dadurch auf, daß er, obwohl an sich weder in Natronlauge noch in Alkohol löslich, mit intensiv blauer, purpurn durchscheinender Farbe in Lösung geht, wenn er in alkoholischer Suspension mit einigen Tropfen Natronlauge, oder umgekehrt in alkalischer Suspension mit einer ausreichenden Menge Alkohol versetzt wird. Während er bei eigenen Versuchen immer nur in Spuren erhalten wurde, hat ihn W. Simon[1]) bei seiner früher erwähnten Alkohol-

[1]) Diss. S. 21.

bestimmung auffallenderweise als den Hauptbestandteil der rückständigen Schmelze erhalten. Seinen Eigenschaften nach ist er identisch mit einer Substanz, die A. Laszló[1]) im hiesigen Laboratorium beim Verschmelzen des Imids von S_{II} mit Phenylmethylpyrazolon, dann von Phthalimid mit Phenylmethylpyrazolon, sowie von S_I mit Harnstoff erhalten hat. Aus Pyridin krystallisiert bildet er nahezu schwarze lanzettförmige Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, die bei 278° schmelzen. Seine Konstitution entspricht vielleicht der Formel[2]):



Die Darstellung von R_g aus S_{II} und Phenylmethylaminopyrazol = 1, 3, 5 nach Ederer[3]) wurde schon bei der auf gleichem Wege bewirkten Darstellung von R_I (vgl. S. 333) mitbeschrieben. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften entspricht die in der angegebenen Weise erhaltene Substanz völlig dem nach dem Nitrobenzolverfahren erhaltenen R_g.

Die fluorescierende Säure (W_I)

Während alkoholisches Ammoniak R_I selbst bei vielstündigem Erhitzen im Druckrohr auf eine Temperatur von etwa 110° nur zu einem kleinen Teil in fluorescierende Säure überführt (vgl. die Darstellung von R_I), verläuft diese Reaktion innerhalb einiger Minuten, wenn man R_I auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Kalilösung (1 : 3) erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die anfänglich tief orangerote Lösung durchsichtig hellbraun mit blauer Fluorescenz geworden ist und bei weiterem Kochen nicht mehr abblaßt. Man verdünnt dann die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser und säuert sie an. W_I fällt hierbei als gelblichweißer, käsiger Niederschlag, der beim Verbleiben oder Erhitzen in seiner

[1]) Diss. München, Techn. Hochschule 1911, S. 13 ff.
[2]) Vgl. M. Kolb, Diss. München, Techn. Hochschule 1913.
[3]) Diss. S. 9.

Mutterlauge krystallinisch wird. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Schmp. 276—277° mit Sinterung von 270° an.

Statt mit alkoholischem Alkali kann man die Umwandlung auch mit wäßrigem Alkali bewirken. In diesem Falle — benutzt wurde starke Natronlauge — geht nur ein Teil von R_I in Lösung, der andere verwandelt sich in ein zunächst dunkelorangerotes, beim Erhitzen flüssig werdendes Harz, in welchem das in überschüssiger konz. Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz von R_I vorliegt. Bei Fortsetzung des Erhitzens werden dann Lösung und Harz allmählich heller, bis sie nach 12—15-minutenlangem Kochen ganz hell bräunlich geworden sind.

Man läßt nun erkalten, trennt das hierbei zu einer blättrigen weißen Krystallmasse erstarrte Harz, in dem jetzt das in überschüssiger Natronlauge ebenfalls schwer lösliche Natriumsalz der fluorescierenden Säure vorliegt, von der Mutterlauge und löst es in Wasser. Seine Lösung ist hell bräunlich mit stark blauer Fluorescenz, ebenso seine mit Wasser verdünnte Mutterlauge. Die aus beiden beim Ansäuern sich ausscheidende fluorescierende Säure hat ungefähr den Reinheitsgrad wie die auf dem vorigen Wege erhaltene. Schmp. 276° mit Sinterung von 273° ab. Langsam erfolgt die Umwandlung von R_I durch Alkalien auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die fluorescierende Säure in farblosen Nadeln mit bläulichem Schimmer und einem Schmp. 277—278°. Zersetzungserscheinungen treten beim Schmelzen nicht ein. In der Mutterlauge sich selbst überlassen, verwandeln sich die Nadeln in körnige Krystalle, die unter dem Mikroskop rhomboedrischen Habitus zeigen[1]). Werden diese neuerdings aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man wieder die Nadeln. Leichter wie in Alkohol, aber immer noch ziemlich schwer ist W_I in Essigester, Aceton und Eisessig löslich, wesentlich schwerer, aber leichter wie in Alkohol, in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Methylalkohol. Auch die Lösungen in organischen Lösungsmitteln besitzen die starke, blaue Fluorescenz der Alkali- und

[1]) Luftschitz, Diss. München, Techn. Hochschule 1910, S. 17; Simon, Diss. S. 18 (ungekürzte Fassung).

Ammonsalzlösungen. Dagegen fluorescieren die Lösungen in konz. Salz- und Schwefelsäure, in denen sich W_I mit gelber Farbe löst, grün. Die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes wurde schon früher erwähnt, ebenso seine leichte Dissoziierbarkeit durch Wasser, insbesondere beim Kochen.

Analysen[1]). 0,1718, 0,1427 g Subst.: 0,4620, 0,3844 g CO_2, 0,0725, 0,0574 g H_2O. — 0,2021 g Subst.: 28,63 ccm feuchten N (17,9°, 717,5 mm).

$C_{22}H_{21}N_5O_2$	Ber. C 73,2	H 4,57	N 15,25
	Gef. „ 73,34, 73,46	„ 4,68, 4,47	„ 15,44

Der Methylester der fluorescierenden Säure[2])

In eine Suspension von W_I in dem 10-fachen Gewicht absoluten Methylalkohols leitet man trocknes Salzsäuregas ein. Unter kräftiger Erwärmung und Gelbfärbung geht W_I hierbei in Lösung, und wenn man die Lösung dann zur Verdunstung stellt, beginnt sich alsbald das salzsaure Salz des Methylesters in gelben, intensiv grün fluorescierenden Nadeln abzuscheiden. Verteilt man dieselben auf Ton, so verlieren sie allmählich ihre Färbung und werden im Verlauf einiger Tage völlig farblos. Sie haben dann alle Salzsäure abgegeben und sind in den Ester selbst übergegangen. Rasch vollzieht sich diese Abspaltung der Salzsäure beim Kochen mit Wasser und noch rascher beim Kochen mit Alkohol. Der freie Ester wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln mit schwachem blauem Flächenschimmer erhalten. Auch aus Essigester, Aceton und Benzol kann man ihn gut umkrystallisieren. Bemerkenswert ist seine leichte Löslichkeit in Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur. Alle diese Lösungen fluorescieren schön blau. Er schmilzt ohne Zersetzung bei 226,5° und ist seiner Konstitution entsprechend in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischen Alkalien wird er quantitativ in fluorescierende Säure zurückverwandelt.

0,1258, 0,1072 g Subst.: 0,3368, 0,2892 g CO_2, 0,0574, 0,0528 g H_2O. — 0,1377 g Subst.: 18,6 ccm feuchten N (18°, 718 mm)[3]).

$C_{29}H_{23}N_5O_2$	Ber. C 73,57	H 4,86	N 14,8
	Gef. „ 73,02, 73,57	„ 5,07, 5,47	„ 14,72

[1]) H. Müller, Diss. S. 33.
[2]) Vgl. H. Müller, Diss. S. 34 u. H. Luftschitz, Diss. S. 7.
[3]) H. Luftschitz, Diss. S. 7.

Acetylierung der fluorescierenden Säure

Erhitzt man die fluorescierende Säure mit dem 20-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid während etwa 1 Stunde zum Kochen, so erhält man eine hell weingelbe Lösung, aus der sich beim Stehen farblose schmale Blättchen von rechteckigem oder fast rechteckigem Umriß abscheiden. Ihre Menge ist der des Ausgangsmaterials nahezu gleich. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 300°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid bewirkt keine wesentliche Veränderung. Gegen verdünnte Sodalösung ist die Substanz auch bei langem Stehen unempfindlich, und auch verdünnte Natronlauge wirkt erst beim Kochen etwas darauf ein. Rasch wird die Substanz dagegen beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali in fluorescierende Säure zurückverwandelt.

Analysen, die der Berichterstatter dem mikrochemischen Laboratorium des Instituts verdankt, hatten folgendes Ergebnis:

5,530 mg Subst.: 14,470 mg CO_2, 2,410 mg H_2O. — 2,275 mg Subst.: 0,294 ccm N (22°, 727 mm).

$C_{30}H_{28}N_5O_3$	Ber. C 71,85	H 4,59	N 13,97
	Gef. „ 71,36	„ 4,84	„ 14,37

Hiernach liegt also ein Acetylderivat der fluorescierenden Säure vor, und zwar mit Rücksicht auf seine Widerstandsfähigkeit gegen Sodalösung und verdünntes wäßriges Alkali kein gemischtes Säureanhydrid, sondern die Acetylverbindung der Iminoform der fluorescierenden Säure. Die von H. Müller[1]) beim Erhitzen der Säure mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erhaltene Acetylverbindung vom Schmp. 267° konnte bei eigenen Versuchen nach Müllers Vorschrift nie erhalten werden. Stets ergaben sich sehr unscharf schmelzende Gemische, aus denen neben fluorescierender Säure eine in kahnförmigen Krystallen sich abscheidende Verbindung vom Schmp. 295—297° isoliert werden konnte, die nach ihren Eigenschaften offenbar die oben beschriebene Acetylverbindung in noch nicht ganz reinem Zustande ist.

[1]) Diss. S. 33.

R_{III}[1])

Man erhitzt R_I mit dem 15-fachen Gewicht Methylalkohol, dem man das 4-fache Gewicht von R_I an konz. Schwefelsäure zugefügt hat. Es entsteht eine tief orangerote Lösung, aus der sich nach 4—6-stündigem Kochen, bisweilen aber auch erst, nachdem die Reaktionsflüssigkeit noch längere Zeit gestanden hat, R_{III} in weißen Krystallkörnern oder auch in Nadeln abscheidet. Eine Abscheidung nach nur $^1/_2$-stündigem Erhitzen, wie Müller angibt, wurde nie beobachtet. Der ersten Abscheidung folgen bei fortgesetztem Erhitzen, allmählich abnehmend, noch mehrere. Um Stoßen zu vermeiden, filtriert man die ausgeschiedenen Krystalle vor jedem neuen Erhitzen ab. Den späteren Krystallisationen mischt sich Methylester von S_I bei (vgl. S. 329), der aber durch Behandeln der Abscheidungen mit Sodalösung leicht entfernt werden kann. Weitere Mengen dieses Esters erhält man beim Eindunsten der letzten alkoholisch-schwefelsauren Mutterlaugen von R_{III} oder durch Eingießen dieser Mutterlaugen in Wasser. Bei einem mit 5 g R_I ausgeführten Versuch wurden etwa 60% rohes R_{III} erhalten. Zur Reinigung löst man es in Pyridin, in dem es in der Hitze reichlich löslich ist und spritzt es mit Wasser aus. So erhält man es in farblosen, anscheinend rechtwinklig begrenzten Stäbchen, die man mit Alkohol auswäscht. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 314° (Müller gibt 317° an). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

Analysen, noch von H. Müller[2]) ausgeführt, hatten folgendes Ergebnis:

0,1457, 0,2516 g Subst.: 0,3907, 0,6726 g CO_2, 0,0545, 0,1091 g H_2O. — 0,1489 g Subst.: 21,48 ccm feuchten N (19°, 720 mm).

$C_{28}H_{21}N_5O_2$	Ber. C 73,20	H 4,57	N 15,25
	Gef. „ 73,13, 72,90	„ 4,15, 4,81	„ 15,68

Die erwähnte Acetylverbindung (vgl. S. 329) erhält man durch Erhitzen von R_{III} mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Es ist eine aus Pyridin + Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen krystallisierende Substanz vom Schmp. 218—219°[3]), die in heißem Pyridin leicht, in Me-

[1]) Vgl. H. Müller, Diss. S. 27 u. H. Luftschitz, S. 12.
[2]) Diss. S. 29.
[3]) Müller, Diss. S. 30 gibt den Schmp. 220° an.

thyl- und Äthylalkohol schwer löslich ist. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bildet sie R_{III} zurück.

Darstellung des Methylesters von R_I mittels der Thionylchloridmethode von Hans Meyer[1])

Man übergießt R_I mit der 3-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid, saugt nach beendeter Einwirkung den Überschuß desselben unter gleichzeitiger Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit auf 40—50° möglichst vollständig mittels der Wasserstrahlpumpe ab und läßt zu dem roten, dickflüssigen Rückstand unter Kühlung mit Eis–Kochsalz und unter Rühren solange tropfenweise absoluten Methylalkohol zufließen, als noch Einwirkung erfolgt. Durch Zugabe von weiteren Mengen Methylalkohol wird dann gebildeter Methylester der fluorescierenden Säure zur Abscheidung gebracht und die davon abfiltrierte methylalkoholische Mutterlauge zur Verdunstung gestellt. Hierbei hinterbleibt ein roter, öliger Rückstand, den man mit verdünnter kalter Natronlauge behandelt. Dadurch wird eine Substanz in Lösung gebracht, die rein in orangefarbenen Nädelchen vom Schmp. 240° krystallisiert; der Methylester von R_I, der alkaliunlöslich ist, bleibt zurück. Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhält man ihn rein. Er bildet dann breite, rote Nädelchen vom Schmp. 203°.

0,1440, 0,1523 g Subst.: 0,3730, 0,3940 g CO_2, 0,0675, 0,0699 g H_2O. — 0,2417 g Subst.: 30,9 ccm N (17,6°, 720 mm).

$C_{29}H_{25}N_5O_3$	Ber. C 70,87	H 5,09	N 14,25
	Gef. „ 70,64, 70,55	„ 5,21, 5,1	„ 14,30

Außer in Aceton ist der Ester auch in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, etwas schwerer in Essigester. Auffallend ist sein im Verhältnis zu R_I hoher Schmelzpunkt. Da aber beim Kochen mit Alkalien — besonders leicht in alkoholischer Lösung — fluorescierende Säure daraus entsteht, wie dies nach dem Verhalten des primär zu erwartenden R_I gegen kochende Alkalien der Fall sein muß, so kann an seiner Natur nicht wohl gezweifelt werden.

[1]) W. Simon, Diss. S. 24ff. (ungekürzte Fassung).

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, IV

Acyl-methyl-isopropyl-phenole

Von **Hanns John** und **Paul Beetz**

(Eingegangen am 2. Juli 1935)

Durchsicht der Literatur läßt erkennen, daß einige funktionelle Derivate des Thymols mit den entsprechenden des Carvacrols betreffs der physikalischen Konstanten fast übereinstimmen. — E. Paternó[1]) gibt für Thymylacetat Sdp. 244,7° an, Pisati und E. Paternó[2]) für Carvacrylacetat Sdp. 245,8°. Nach Spica[3]) liegt der Schmelzpunkt der Thymoxyessigsäure bei 147—148°, der der Carvacroxyessigsäure bei 149°. — Substitutionsprodukte dieser Phenole sind hinsichtlich der in Frage stehenden Eigenschaften sehr verschieden. Z. B.: 4-Nitro-thymol[4]) schmilzt bei 140°, das 4-Nitro-carvacrol[5]) bei 87°, der Thymotinalkohol[6]) bei 120—121°, der Carvacrotinalkohol[7]) bei 96—97°.

Den Mitteilungen von K. W. Rosenmund und Mitarbeitern „Über Acylwanderungen an Phenolen“[8]) und „Zur Kenntnis der Phenolketone und der Behnschen Ketonsynthese“[9]) kann ent-

[1]) Gazz. chim. ital. **5**, 19 (1875).
[2]) Gazz. chim. ital. **4**, 562 (1874).
[3]) Gazz. chim. ital. **10**, 341 und 345 (1880).
[4]) Manasse, Ber. **27**, 2412 (1894).
[5]) Manasse, Ber. **35**, 3846 (1902).
[6]) Liebermann, Ber. **10**, 612 (1877); Robertson, Journ. chem. Soc., London **93**, 793 Anm. (1908).
[7]) Kehrmann u. Schön, Ann. Chem. **310**, 109 (1900).
[8]) K. W. Rosenmund u. Schnurr, Ann. Chem. **460**, 80 (1928).
[9]) K. W. Rosenmund u. Chienchi Wha, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**, 407 (1928).

nommen werden, daß die Schmelzpunkte der p-Acyl-thymole und p-Acyl-carvacrole nicht nur einander sehr nahe liegen, sondern in einem Falle sogar vollkommen gleich sind. Z. B.: p-Aceto-thymol Schmp. 125°, p-Aceto-carvacrol Schmp. 120°, p-Propio-thymol Schmp. 112°, p-Propio-carvacrol Schmp. 110°, p-Butyro-thymol Schmp. 93—94°, p-Butyro-carvacrol Schmelzpunkt 90°, p-i-Valero-thymol Schmp. 108°, p-i-Valero-carvacrol Schmp. 108°.

Im Hinblick auf die in der vorangehenden Abhandlung III bekannt gegebenen Beobachtungen und die Tatsache, daß die eben erwähnten Ketone die Ausgangsstoffe für eine später zu veröffentlichende Untersuchung bilden, wurde das Verfahren von R. Behn[1]) mit reinem Thymol und synthetisch gewonnenem Carvacrol durchgeführt.

Hierbei wurde zunächst festgestellt, daß nach der vorstehend genannten Methode bei Einwirkung von Acetylchlorid, Propionylchlorid, n-Butyrylchlorid, i-Valerylchlorid und Benzoylchlorid auf Thymol in einer Menge von 70—90% d. Th. die angestrebten Produkte erhalten werden, und daß diese mit den von K. W. Rosenmund und Mitarbeitern[2]) auf gleiche Weise erlangten, identisch sind.

Bemerkt sei, daß Misch-Schmelzpunktsbestimmungen mit den aus E. Merckschen Carvacrol unter denselben Bedingungen in immer sehr geringer Ausbeute erlangten Substanzen keine Depression lieferten.

Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung von synthetischem Carvacrol unter vollkommen gleichen, den vorläufig herangezogenen Verhältnissen, mit Acetylchlorid 52% des erwarteten, in den früheren Abhandlungen erörterten p-Acetocarvacrols entstehen und daß bei Gebrauchnahme der oben erwähnten höheren Säurechloride sich Nachfolgendes ergibt:

In jedem Falle bildet sich ein halbfestes Produkt, aus dem — am einfachsten — durch Aufstreichen auf Ton das Keton isoliert werden kann. Die Menge desselben nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Säurechloride ab. Die Ausbeuten an bei 76° schmelzenden p-Propio-carvacrol und an

---

[1]) D.R.P. 95901; Frdl. **5**, 143 (1897); Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1223.
[2]) A. a. O.

p-Butyro-carvacrol (Schmp. 66°), betragen im Mittel 15—16%, an p-i-Valero-carvacrol, das bei 86° schmilzt, 6,4% und an p-Benzoyl-carvacrol (Schmp. 126°) durchschnittlich 4,1% d. Th.

Mit Eisenchlorid entsteht weder in wäßriger noch alkoholischer Lösung dieser Phenole eine charakteristische Färbung. — Über Derivate dieser Verbindungen wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

5-Propionyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

10 g synthetisch bereitetes Carvacrol[1]), gelöst in 50 ccm Nitrobenzol, werden mit 8,3 g Propionylchlorid (Sdp. 80°) und 35 g Aluminiumchlorid, wie in der vorstehenden Abhandlung III bei 5-Aceto-carvacrol[2]) beschrieben, versetzt und der Versuch nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in gleicher Weise aufgearbeitet. — Ansäuern mit 2/1 n-Salzsäure bewirkt Ausscheidung eines Öles, welches in Äther aufgenommen wird. Diese Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand 48 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Aus dem so erlangten halbfesten Produkt — Menge: 3 g — werden durch Aufstreichen auf Ton 2 g langer brauner Nadeln vom Schmp. 72° erhalten. Lösen derselben in 7,5 ccm 2/1 n-Natronlauge, Versetzen der filtrierten und mit 1000 ccm Wasser verdünnten Lösung mit 10-prozent. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion ergibt 1,6 g bei 76° schmelzender Krystalle. Umkrystallisation aus 7 ccm Benzin liefert farblose rhombische Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt. Nachfolgendes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1435 g Subst.: 0,3971 g CO_2, 0,1141 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,67	H 8,91
	Gef.	„ 75,47	„ 8,83.

Das Keton löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, schwerer in Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

---

[1]) H. John, dies. Journ., im Druck.
[2]) A. a. O.

5-n-Butyryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

Einwirkung von 9,5 g n-Butyrylchlorid (Sdp. 101°) — dargestellt aus n-Buttersäure, reinst, frei von Capronsäure und Essigsäure (E. Merck) — auf 10 g synthetisches Carvacrol in 50 ccm Nitrobenzol bei Gegenwart von 35 g Aluminiumchlorid wie beim 5-Aceto-carvacrol beschrieben. Aufarbeitung des Versuches gleich der beim 5-Propio-carvacrol mitgeteilten. Ergebnis: 3 g Produkt, aus dem nach Aufstreichen auf Ton 2,3 g schwach brauner Prismen vom Schmp. 61° erhalten werden. 14 ccm Benzin liefern 2 g farbloser Prismen. Schmp. 63,5°. Umkrystallisation derselben aus 80-prozent. Essigsäure erhöht den Schmelzpunkt auf 66°. Nachfolgende Umkrystallisation aus Benzin läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1398 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,1158 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,30 H 9,15 Gef. C 76,43 H 9,20.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, schwerer in Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

5-i-Valeryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

Einwirkung von 10,8 g i-Valerylchlorid (Sdp. 114°) und 35 g Aluminiumchlorid auf 10 g synthetisches Carvacrol in 50 ccm Nitrobenzol wie vorstehend. Ergebnis: 1,8 g Produkt, aus welchem nach Aufstreichen auf Ton 1 g bräunlicher Prismen vom Schmp. 80° erhalten werden. 10 ccm Petroläther liefern 0,8 g farbloser langgestreckter Prismen. Schmp. 86°. Umkrystallisationen derselben aus 14 ccm 60-prozent. Essigsäure und nachfolgend aus 10 ccm Petroläther erhöhen nicht den Schmelzpunkt.

0,1262 g Subst.: 0,3582 g CO_2, 0,1084 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,86 H 9,46 Gef. C 76,62 H 9,54.

Das Keton löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, schwerer in Petroläther, fast nicht in Wasser.

5-Benzoyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

Einwirkung von 12,6 g Benzoylchlorid (E. Merck) und 35 g Aluminiumchlorid auf 10 g synthetisches Carvacrol in

50 ccm Nitrobenzol wie oben. Ergebnis: 0,7 g schwach brauner Krystalle vom Schmp. 124°. 9 ccm Benzol-Benzin (1 : 1) liefern 0,4 g farbloser Prismen. Schmp. 126°. Umfällung derselben und darauffolgende Umkrystallisation aus Benzol-Benzin (1 : 1) erhöhen nicht den Schmelzpunkt.

0,1504 g Subst.: 0,4422 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. C 80,26 H 7,13 Gef. C 80,19 H 7,05.

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Petroläther, Benzin und Wasser.

Berichtigungen

In dem Aufsatz von O. Hinsberg, dies. Journ. [2] **142**, 137 (1934) muß es in dem Schema, Zeile 14/15 v. o. heißen statt γ-Trisulfoxydsulfid-perchlorat: γ-**Disulfoxydsulfid-perchlorat.**

In dem Aufsatz von H. Köster, dies. Journ. [2] **143**, 251 (1935) Zeile 3 v. o. muß die Formel I heißen:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$$

und Zeile 7/8 die Formel III

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \\ \quad\quad\quad\

NOV 11 1935

NEUE FOLGE · BAND 144 · HEFT 1—2

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18B

Ausgegeben am 15. Oktober 1935